

Aufbau eines Oktopol-Ionenführungssystems zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen

Rotationsabhängigkeit der Reaktion $\text{HBr}^+(\text{DBr}^+)$ mit CO_2

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der

Phillipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Franziska Unger

aus Potsdam

Universitätsstadt Marburg/Lahn 2010

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Weitzel im Zeitraum von August 2006 bis September 2010 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-M. Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Seubert

Tag der Disputation: 22.10.2010

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
angenommen am: 11.10.2010

Andante

f *>* *pesante* [8]

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. K.-M. Weitzel für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft, anregende Kritik und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Seubert danke ich für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Besonders möchte ich Frau Lisa Peatow für die einzigartige Zusammenarbeit danken. Mein Dank gilt auch Herrn Andreas Schlemmer für die Beratung bei vielen apparativen Fragen und Herrn Witali Beichel für sein Engagement im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Für ihren Beitrag an Um- und Reparaturarbeiten am experimentellen Aufbau möchte ich mich sehr herzlich bei den Elektronikern und Feinmechanikern der hauseigenen Werkstätten bedanken.

Ich danke den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Weitzel für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft.

Einen lieben Dank an meine Eltern und Geschwister.

Danke Michael.

Veröffentlichungen

- L. PAETOW, F. UNGER, B. BEUTEL, K.-M. WEITZEL: Rotational Dependence of the Proton-Transfer Reaction $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$: II. Comparison of $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{3/2})$ and $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{1/2})$. In: *J. Chem. Phys.* - zur Veröffentlichung eingereicht 2010
- L. PAETOW, F. UNGER, W. BEICHEL, G. FRENKING, K.-M. WEITZEL: Rotational Dependence of the Proton-Transfer Reaction $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$. I. Energy versus Angular Momentum Effects. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 174305
- S. ATHENSTÄDT, F. UNGER, K.-M. WEITZEL: Rotational Dependence of the Proton-Transfer Reaction $\text{HBr}^+(\text{N}^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$. In: *Z. Phys. Chem.* 221 (2007), S.571

Vortrag

- Manipulation of Proton-Transfer Reactions by Means of State Selection, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. in Darmstadt 2008

Poster

- State Selected Ion-Molecule Reactions with Slow Ions - Experimental Improvements, Tagung der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. in Köln 2009
- Ion-Molecule Reactions of State-Selected HBr^+ Ions, Materialforschungstag Mittelhessen in Rauschholzhausen 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Präparation zustandsselektierter Ionen	7
2.1.1	Mehrphotonenionisation	7
2.1.2	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von HBr	9
2.1.3	Elektronische Zustände zweiatomiger heteronuklearer Moleküle	12
2.1.4	Zweiphotonenprozess	14
2.1.5	Ionisationsschritt	16
2.1.6	Zustandsselektierte HBr^+ -Ionen	18
2.1.7	Zustandsselektierte DBr^+ -Ionen	22
2.2	Hochfrequente elektrische Multipolwechselfelder	24
2.2.1	Adiabatische Näherung und effektives Potential	25
2.2.2	Ionenführung	25
2.2.3	Quadrupolmassenfilter	31
2.3	Kinetische Modelle bimolekularer Ionen-Molekül-Reaktionen	36
2.4	Das Massenschwerpunktsystem	41
3	Experimenteller Aufbau	45
3.1	Das Lasersystem	46
3.1.1	Der Nd:YAG Laser	46
3.1.2	Der Farbstofflaser	46
3.1.3	Messung der Pulsenergie der Laserstrahlung	50
3.2	Die Hochvakuumapparatur	51
3.2.1	Die Ionenoptik	53
3.2.2	Die Hochvakuumkammern	68
3.3	Messprozeduren	76
3.3.1	Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen	77
3.3.2	Beeinflussung der kinetischen Energie durch den Pole Bias	79

3.3.3	Aufnahme von REMPI-Spektren	81
3.3.4	Aufnahme von Transmissionsfunktionen	82
3.3.5	Optimierung der Ionenoptik	82
3.3.6	Bestimmung von Reaktionseffizienzen	86
3.4	Auswertung	88
4	Ergebnisse und Diskussion	93
4.1	Transmissionseigenschaften des linearen Oktopols	93
4.2	Die Reaktion von $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0, N^+)$ mit CO_2	100
4.2.1	Rotationsabhängigkeit des Protonentransfers	101
4.2.2	Einfluss der Parität auf die Reaktivität der $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{3/2})$ -Ionen . .	108
4.3	Die Reaktion von $\text{DBr}^+ (^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0, N^+)$ mit CO_2	110
4.3.1	Das REMPI-Spektrum von DBr über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand .	110
4.3.2	Eigenschaften des Deutronentransfers	112
4.3.3	Rotationsabhängigkeit des Deutronentransfers	114
4.3.4	Einfluss der Parität auf die Reaktivität der $\text{DBr}^+ (^2\Pi_{3/2})$ -Ionen . .	116
4.4	Vergleich des Protonen- und Deutronentransfers	118
5	Zusammenfassung	127
6	Ausblick	130
	Summary	131
	Literaturverzeichnis	133
	Beeinflussung der kinetischen Energie durch den Pole Bias	133
A	Anhang	142

1 Einleitung

Die Entwicklung des Forschungsfeldes der Ionen-Molekül-Reaktionen begann Mitte des letzten Jahrhunderts durch den weitgefächerten Einsatz der Massenspektrometrie als analytisches Werkzeug [1]. Bereits zu Beginn der 1950iger Jahre wurden Ionen-Molekül-Reaktionen in Studien unter geringem Druck in konventionellen Massenspektrometern mit modifizierten Ionenquellen durchgeführt [2]. Mit der starken Ausbreitung dieses Forschungsfeldes ging auch die Entwicklung einer Vielzahl an experimentellen Techniken einher. Als zwei wichtige Techniken sind dabei Experimente zu nennen, bei denen Ionen in einem Trägergas innerhalb einer Fließ- oder Driftröhre zur Reaktion gebracht werden und Experimente, in denen Ionenstrahlen eingesetzt werden.

Zu den wichtigen Vertretern der erstgenannten Gruppe gehört die flowing afterglow-Technik (kurz: FA), bei der Ionen in einer Entladung erzeugt und in einem schnell fließendem Trägergasstrom (meist Helium) kinetisch thermalisiert werden [3, 4]. Dem thermalisierten Plasma kann dann ein Reaktionspartner zugefügt werden und die Edukt- und Produktionen können mithilfe eines Massenspektrometers analysiert werden. Für die Untersuchung anderer Ionen als He^+ wird ein Quellgas zum He^+ -Plasma geleitet, wodurch viele Ionen zugänglich sind, jedoch manche Ionen unerwünscht mit dem Neutralgas reagieren, aus dem sie erzeugt wurden. Dieses Problem wird in einer Weiterentwicklung der FA-Technik durch den Einsatz eines Quadrupols zwischen der flow tube (engl. für: Fließröhre) und einer ausgelagerten Ionenquelle umgangen [5]. Wie sich in der Benennung der selected ion flow tube-Technik (engl. für: selektierte Ionen Flussröhre, kurz: SIFT) nach Adams und Smith widerspiegelt, werden bei dieser Methode nur ausgewählte Ionen durch den Massenfilter in die flow tube überführt [6]. Zwei weitere Merkmale zeichnen die variable-temperature selected ion flow drift tube (engl. für: temperaturvariable selektierte Ionen-Fluss-Driftröhre, kurz: VT-SIFDT) aus. Zum einen kann nicht mehr nur bei Raumtemperatur, sondern in einem Bereich von 80 bis 600 K gearbeitet werden und zum anderen wird durch eine Anordnung aus Ringelektroden um die flow tube herum ein gleichförmiges elektrostatisches Feld entlang der Apparaturachse erzeugt. Durch dieses Feld wird eine Driftbewegung der Ionen erzielt und der zugängliche Laborenergiebereich der Studien stark vergrößert, wobei aber eine vollständige Thermalisierung

der Ionen beibehalten wird [5, 7].

Mithilfe der VT-SIFDT-Technik wurde bis heute eine Vielzahl von Ionen-Molekül-Reaktionen untersucht. Ein wichtiger Antrieb ist dabei nach wie vor die Frage nach dem Einfluss der Energie, die in inneren Freiheitsgraden deponiert ist, auf die Reaktivität. Viggiano und Mitarbeiter studierten zu diesem Zweck den Einfluss der Schwingungs- und Rotationsenergie auf die Reaktionen thermalisierter Reaktionspartner. Dabei wurde für die meisten exothermen Reaktionen kein oder nur ein kleiner Einfluss der Rotationstemperatur auf die Reaktivität gefunden [8, 9].

Im Gegensatz zu den SIFT- bzw. (VT)-SIFDT-Experimenten, wird bei den Ionenstrahl-Techniken (engl.: ion beam) auf ein Trägergas verzichtet. Stattdessen wird in Vakuumapparaturen entweder ein Ionenstrahl in eine Stoßzelle geleitet oder ein Ionenstrahl wird mit einem Molekularstrahl gekreuzt, wodurch Einzelstöße experimentell realisierbar werden. Hierbei haben sich Techniken wie die crossed beam-Experimente (engl. für: gekreuzte Strahlen) mit Strahlwinkeln von 90° [10, 11] oder die merged beam-Experimente (engl. für: vereinigte Strahlen) [12] etabliert. Eine weitere experimentelle Entwicklung zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen liefert die guided ion beam-Technik (engl. für: geführter Ionenstrahl, kurz: GIB), bei welcher ein von Teloy und Gerlich entwickelter elektrischer Oktopol im rf-only-Modus zum Einsatz kommt [13].

Für die Untersuchung von zustandsselektierten Ionen-Molekül-Reaktionen stellt die von Anderson *et al.* eingeführte Kombination aus einer GIB-Apparatur mit einer Photoionisationsquelle ein leistungsstarkes Instrument dar [14]. Mit einem solchen Aufbau können in Ionen definierte Schwingungszustände populierte und bis zum Erreichen der Reaktionszone erhalten werden [15]. In Abhängigkeit vom zu ionisierenden Molekül und der jeweiligen Ionisierungsmethode sind dabei Ionen in sowohl definierten Schwingungs- als auch Rotationszuständen zugänglich. Für die zustandsselektive Ionenerzeugung stehen dabei Techniken wie beispielsweise die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation [16, 17], Schwellenionisations-Techniken wie ZEKE (engl.: zero kinetic energy) [18] und Photoelektron-Photoion-Koinzidenz-Techniken (engl.: photoelectron photoion coincidence, kurz: PEPICO) [19] zur Verfügung.

Um erneut die Frage nach dem Einfluss der internen Energie auf die Reaktivität von Ionen-Molekül-Reaktionen aufzugreifen, sind im Folgenden einige der bisher

gewonnenen Erkenntnisse, erhalten aus Reaktionen von zustandsselektierten Ionen mit Neutalmolekülen, zusammengestellt. Aus Studien der Reaktionen $\text{NH}_3^+ + \text{ND}_3$ und $\text{ND}_3^+ + \text{NH}_3$ in ausgewählten Schwingungszuständen des Ions ging hervor, dass die relativen Wirkungsquerschnitte der exothermen H- bzw. D-Abstraktion mit zunehmender Schwingungsanregung der Inversionsschwingung (engl.: umbrella-mode) erhöht werden. Die Protonen- und Deuteronentransferreaktion wird dagegen behindert [20]. Für die von Boyle *et al.* untersuchte ebenfalls exotherme Reaktion von zustandsselektiert erzeugtem NO_2^+ mit C_2H_2 wurde eine Begünstigung des O⁺- und O-Transfers durch die Schwingungsanregung festgestellt, wobei jedoch eine starke Abhängigkeit von der Schwingungsmode zu verzeichnen ist [21].

In einem zustandsselektiven Experiment wurde der Rotationseinfluss auf die exotherme Reaktion $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ von Glenewinkel-Meyer und Gerlich untersucht, wobei steigende Rotationsanregung den relativen Wirkungsquerschnitt verringerte [22]. Für die H⁻-Abstraktion von Ethanol durch das rotationsangeregte NO^+ wurde dagegen kein Einfluss der Rotationsanregung auf die Effektivität der Reaktion beobachtet [23].

In vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Weitzel wurde erstmalig auch der Rotationseinfluss auf eine zustandsselektive endotherme Reaktion erforscht. Hierbei wurde die Abhängigkeit des Protonentransfers 1.1 von HBr^+ auf CO_2 von der Rotationsanregung zustandsselektiert erzeugter HBr^+ -Ionen und von der Stoßenergie des Reaktionssystems untersucht.



Das Eduktion wurde dabei mithilfe der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation im Schwingungsgrundzustand des Spinbahngrundzustandes $^2\Pi_{3/2}$ erzeugt [24, 25]. Unter diesen Bedingungen ist die Thermochemie der Reaktion mit CO_2 leicht endotherm. Athenstädt zeigte in seiner Dissertation den Einfluss der Rotationsenergie, die über einen Bereich von 1.4 bis 25.1 meV variiert wurde, auf die Reaktion in einem Stoßenergiebereich von 0.28 bis 0.85 eV [26, 27]. Hierbei wurde ein von der Stoßenergie abhängiger Einfluss der Rotationsenergie auf die Effektivität der Reaktion festgestellt. Dieser Einfluss gestaltet sich von einer starken Behinderung der Reaktion für die höchsten untersuchten

Stoßenergien bis zu einem nahezu unabhängigen Verhalten der Reaktion bei veränderter Rotationsenergie für die kleinen Stoßenergien. Weitere Ergebnisse zur Reaktion 1.1 liegen aus der Diplomarbeit von L. Paetow über einen Stoßenergiebereich von 0.41 bis 1.09 eV vor [28]. Die Ionen wurden hierbei in analoger Weise wie in der Arbeit von Athenstädt erzeugt. Auch diese Untersuchungen zeigen einen Rotationseinfluss, der von der Größe der Stoßenergie abhängt und die Reaktion behindert. Im direkten Vergleich zwischen den Arbeiten von Paetow und Athenstädt sind allerdings Unterschiede in der relativen Abnahme des Wirkungsquerschnittes bei Erhöhung der Stoßenergie von 1.4 auf 25.1 meV zu verzeichnen.

In dieser Arbeit werden die absoluten Wirkungsquerschnitte des Protonentransfers 1.1 für einen Stoßenergiebereich von 0.35 bis 1.00 eV ermittelt. Erstmals wird hierbei die Abhängigkeit von der Rotationsenergie der Eduktionen in einem Bereich von 1.4 bis 66.3 meV untersucht. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Rotationsenergie dabei in nur zwei dominanten Rotationsniveaus verteilt ist. In einem thermischen System würden ca. 770 K benötigt, um Ionen mit einer mittleren Rotationsenergie von 66.3 meV zu erhalten.

Des Weiteren wird der Protonentransfer 1.2 von DBr^+ im $(^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0)$ -Zustand auf CO_2 im Stoßenergiebereich von 0.32 bis 1.00 eV untersucht.



Da sich die Rotationskonstanten von HBr^+ und DBr^+ im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand um ca. einen Faktor 2 unterscheiden, können Ionenverteilungen über nahezu identische Rotationszustände erzeugt werden, deren mittlere Rotationsenergien aber um einen Faktor 2 voneinander abweichen. Aufgrund dieser Tatsache wird ein Vergleich der beiden Reaktionen mit der Zielsetzung angestellt, eine Antwort auf die Frage zu finden, ob der Einfluss der Rotationsanregung auf die Reaktionseffizienz auf einen Effekt der Rotationsenergie oder des Rotationsdrehimpulses zurückzuführen ist.

Neben der Untersuchung der zuvor genannten Reaktionen, beschreibt ein umfangreicher Teil dieser Arbeit die Modifizierung der in [27] verwendeten Hochvakuumapparatur. Das Ziel der durchgeführten apparativen Veränderungen bestand darin, verbesserte Transmissionseigenschaften für die Edukt- und Produktionen zu erlangen.

Der zuvor als Ionenführungssystem verwendete Drahtvierpol [29] besitzt fokussierende Eigenschaften, die im Einsatz des Drahtvierpols als Reaktionszone Nachteile gegenüber einem nichtfokussierenden System darstellen. Aus diesem Grund sollte innerhalb der Umbauarbeiten ein Oktopol-Ionenführungssystem aufgebaut werden, welches die Möglichkeit bietet, Ionen unterschiedlicher Masse und kinetischer Energie unter identischen Bedingungen verlustfrei zu führen. In dieser Arbeit wird das resultierende Ionenführungssystem vorgestellt und die Transmissionseigenschaften der an den Reaktionen 1.1 und 1.2 beteiligten Ionen werden beschrieben. Weiterhin wird in dieser Arbeit eine Lösung für einen effektiven Transfer der Ionen von ihrem Entstehungsort durch die Apparatur bis hin zum Detektionsort vorgestellt, die durch den Einsatz von zwei Transfersystemen, einem zwischen der Ionisierungszone und der Reaktionszone und einem zwischen der Reaktionszone und der Detektionszone, geprägt ist.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel dient der Einführung in die verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase. Zunächst wird dabei auf die Erzeugung der zustandsselektierten Ionen mittels resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation eingegangen. Des Weiteren wird die Führung von Ionen durch hochfrequente elektrische Wechselfelder sowie die Trennung von geladenen Teilchen in einem Quadrupolmassenspektrometer beschrieben. Als ein Modell zur theoretischen Beschreibung von Ionen-Molekül-Reaktionen wird die Langevin-Theorie eingeführt und am Ende des Kapitels wird das Massenschwerpunktsystem beschrieben.

2.1 Präparation zustandsselektierter Ionen

In der vorliegenden Arbeit werden Ionen durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie aus Neutralteilchen erzeugt. Im folgenden Abschnitt soll die Erzeugung von Ionen durch die Aufnahme mehrerer Photonen vorgestellt werden. Im weiteren Verlauf werden die beteiligten Zustände des Anregungs- und Ionisationsschrittes behandelt und anschließend die erhaltenen Ionen hinsichtlich ihrer Verteilung über die Quantenzustände beschrieben.

2.1.1 Mehrphotonenionisation

Um ein Neutramolekül in ein positiv geladenes Teilchen zu überführen, muss dem Molekül ein Energiebetrag zugeführt werden, der zur Überwindung der Ionisierungsschwelle ausreichend ist. Dabei kann die Ionisierungsenergie IE auch in Form von elektromagnetischer Strahlung aufgebracht werden,

$$IE = k \cdot h \nu \tag{2.1}$$

wobei k die Anzahl der Photonen, h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ist. Nimmt das Teilchen eine Anzahl an Photonen von $k > 1$ auf, so spricht man von einer Mehr- oder Multiphotonenionisation (MPI). Hierbei

kann die Ionisation eines Moleküls mit einer Ionisierungsschwelle bei ca. 12 eV statt mit einem Photon einer hochenergetischen Strahlungsquelle durch z.B. drei Photonen einer Wellenlänge von ca. 310 nm erzielt werden. Da die Photonen aber simultan aufgenommen werden müssen, ist eine Strahlungsquelle mit hoher Intensität, wie beispielsweise ein Laser, notwendig. Gleichung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Wahrscheinlichkeit W eines Mehrphotonenübergangs und der Intensität I der Strahlung.

$$W \sim I^k \quad (2.2)$$

Bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation nimmt das Molekül zunächst ein oder mehrere Photonen auf und wird dadurch in einen elektronischen Zwischenzustand angeregt. Von dort nimmt das Molekül weitere Photonen aus dem Laserfeld (Einfarbenprozess) oder dem Feld eines zweiten Lasers (Zweifarbeprozess) auf und wird somit über die Ionisationsschwelle gehoben. Da der involvierte Zwischenzustand eine endliche Lebenszeit besitzt, wird die Aufnahme des nächsten Photons wahrscheinlicher und die Intensität der Ionisation nimmt gegenüber dem nicht resonanzverstärkten Prozess zu. Üblicherweise wird diese Ionisierungsmethode mit dem Akronym REMPI (engl.: **R**esonance **E**nhanced **M**ulti **P**hoton **I**onization) bezeichnet. Dabei wird in der vorangestellten Klammer $(m+n)$ angegeben, wie viele Photonen (m) bis zum Zwischenzustand simultan und wie viele weitere Photonen (n) bis zur Überwindung des Ionisationslevels notwendig sind. Abbildung 2.1 zeigt Beispiele für nicht resonante und resonanzverstärkte Mehrphotonenionisationsprozesse.

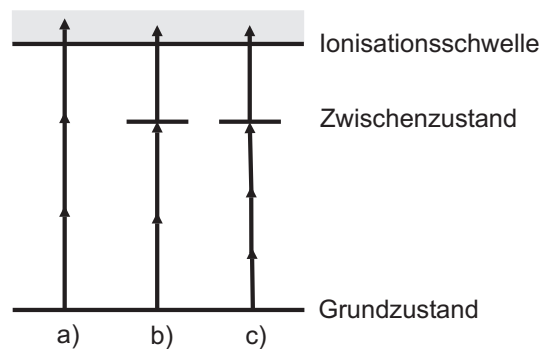


Abb. 2.1: Ionisation durch Absorption von Photonen: a) Mehrphotonenionisation, b) Einfarben-(2+1)-REMPI, c) Zweifarben-(3+1)-REMPI

Bei den involvierten Zwischenzuständen dieser Arbeit handelt es sich um Rydbergzustände. Darunter werden Zustände von Atomen oder Molekülen verstanden, bei denen sich ein Elektron in einem großen, sogenannten Rydbergorbital mit hoher Hauptquantenzahl n befindet. Zu ihren Eigenschaften zählt, dass aufgrund der Größe des Orbitals das Elektron den Atom- bzw. Molekülrumpf nur als Punktladung spürt und die Wechselwirkung zwischen beiden von der Coulombanziehung dominiert ist [30]. Energetisch liegt der niedrigste Rydbergzustand bereits bei etwa 75% der Ionisierungsenergie.

Da die Geometrie eines hohen Rydbergzustandes sehr der des Ions ähnelt und damit die Schwingungswellenfunktionen beider Zustände nahezu orthogonal sind, bleibt bei der Ionisation aus dem Rydbergzustand der Schwingungszustand erhalten [16].

Interessant für diese Arbeit ist REMPI weiterhin, da aufgrund der Auswahlregeln, die aus der Drehimpulserhaltung resultieren, Ionen mit engen Verteilungen über wenige Rotationszustände erhalten werden können, wenn ein geeigneter Rotationszwischenzustand verfügbar ist [31].

Folglich ist REMPI eine geeignete Methode, um Ionen in einem ausgewählten Schwingungszustand und einer Verteilung über nur wenige Rotationszustände zu erzeugen. Für den Einsatz in einem Experiment, bei dem die Flugzeit der entstehenden Ionen von Bedeutung ist, bietet der Einsatz der zur Ionisation verwendeten gepulsten Laserstrahlung zusätzlich die Möglichkeit, zeitlich begrenzte Ionenpakete zu erzeugen.

Im Folgenden soll die Anregung in geeignete Rydbergzustände und die anschließende Ionisation für die in dieser Arbeit untersuchten Spezies im Detail besprochen werden.

2.1.2 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von HBr

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Weitzel wurden die (2+1)-REMPI-Spektren von HBr über die beiden Rydbergzustände $f^3\Delta_2$ und $F^1\Delta_2$ untersucht. Als Beispiel ist in Abbildung 2.2 das Literatur-REMPI-Spektrum über den $f^3\Delta_2(v' = 0) \leftarrow ^1\Sigma^+(v'' = 0)$ -Übergang mit aufgelöster Rotationsfeinstruktur zu sehen [24]. Die Ionisation erfolgt dabei, wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.3 gezeigt, durch die resonante Aufnahme von zwei Photonen in den Rydbergzustand und die anschließende Aufnahme eines weiteren Photons zur Überwindung der Ionisationsschwelle. Die optischen Übergänge sind dabei durch Pfeile mit der Beschriftung λ dargestellt. Der beteiligte

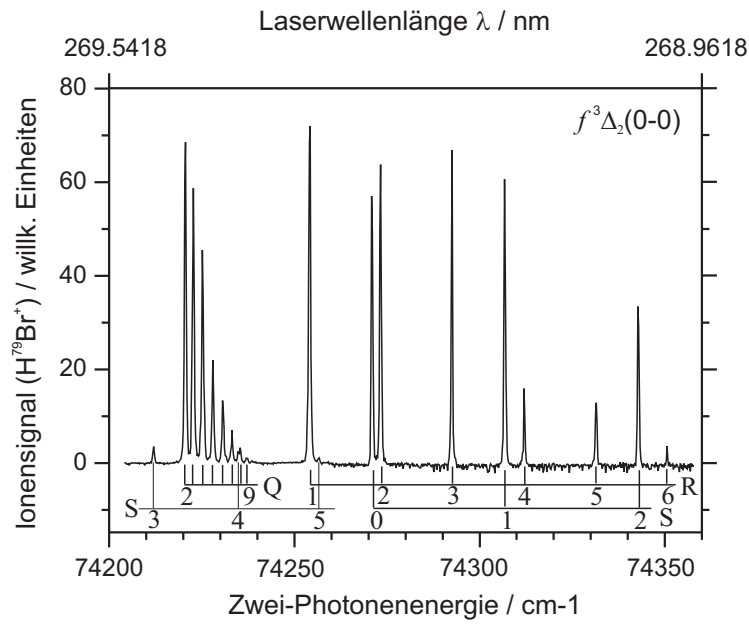


Abb. 2.2: REMPI-Spektrum über den $f^3\Delta_2(v' = 0) \leftarrow ^1\Sigma^+(v'' = 0)$ -Übergang von H^{79}Br nach [24]. Die Abbildung enthält den Q-Zweig, Ausschnitte des R- und S-Zweiges, sowie im linken Teil des Spektrums Ausläufer des S-Zweiges über den $f^3\Delta_3$ -Zustand.

$^2\Pi$ -Grundzustand des HBr^+ -Ions spaltet aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in zwei Zustände auf, die 329 meV auseinander liegen. Der $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand liegt dabei energetisch höher als der $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand (invertierte Aufspaltung) [32]. Mittels des hier beschriebenen (2+1)-REMPI-Prozesses gelangen die HBr -Moleküle über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand in den $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand des HBr^+ -Ions, während eine Anregung des $F^1\Delta_2$ -Rydbergzustands zu Ionen im $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand führt. In der Abbildung 2.3 sind beide Prozesse zusammengefasst dargestellt. Wie Xie und Zare [33] zeigen konnten, werden die Ionen dabei nur in einem einzigen Schwingungszustand erzeugt. Für den in dieser Arbeit relevanten Übergang $^2\Pi_{3/2}(v^+ = 0) \leftarrow f^3\Delta_2(v' = 0) \leftarrow ^1\Sigma^+(v'' = 0)$ liegt die Selektivität dabei bei 99% [33]. In einem Nebenprozess kann durch die Aufnahme eines weiteren Photons das Ion Br^+ als Folge einer Prädissoziation in geringem Maße entstehen.

Die einzelnen Absorptionslinien des REMPI-Spektrums in der Abbildung 2.2 können verschiedenen Zweigen zugeordnet werden, die die Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J beim Übergang vom Grundzustand des Moleküls in den Rydbergzustand widerspiegeln. Da es sich bei Photonen um Bosonen mit einer Spinquantenzahl von $s = 1$

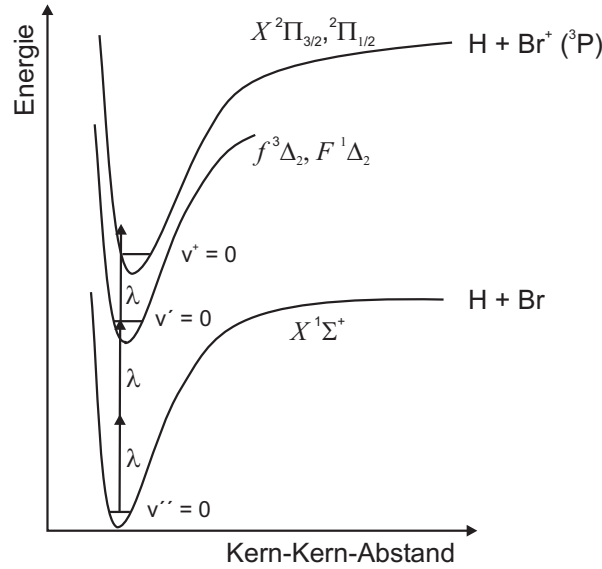


Abb. 2.3: Schematisches Diagramm der beteiligten Potentialflächen der resonanzverstärkten (2+1)-Mehrphotonenionisation von HBr nach [24].

handelt, ergibt sich aus der geforderten Drehimpulserhaltung die spezielle Auswahlregel für einen Zweiphotonenprozess:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (2.3)$$

Die Bezeichnung der Zweige erfolgt dabei, wie nachfolgend gezeigt:

$\Delta J = -2$	O-Zweig
$\Delta J = -1$	P-Zweig
$\Delta J = 0$	Q-Zweig
$\Delta J = +1$	R-Zweig
$\Delta J = +2$	S-Zweig

Um den Übergang genauer zu beschreiben, wird der betreffende Buchstabe um die Angabe des Rotationsstartniveaus in Klammern ergänzt. So sind in Abbildung 2.2 die Absorptionslinien Q(2)-Q(9), R(1)-R(6) und S(0)-S(2) des $f^3\Delta_2(v' = 0) \leftarrow ^1\Sigma^+(v'' = 0)$ -Übergangs gezeigt. Mit in den Ausschnitt fallen die Absorptionslinien S(3)-S(5) des REMPI-Prozesses über den $f^3\Delta_3$ -Rydbergzustand.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden diese Absorptionslinien auch als Pumplinien bezeichnet, die um die Angabe des Zweiges und des Rotationsstartniveaus ergänzt werden

(z.B. R(1)-Pumplinie), da durch die Anregung dieser Übergänge die gewünschten Ionen erzeugt werden. Umgangssprachlich werden also die Teilchen in gewünschte Quantenzustände „gepumpt“.

Um die Übergänge und die beteiligten elektronischen Niveaus näher zu beschreiben, sollen im Folgenden Grundlagen der elektronischen Spektroskopie zweiatomiger heteronuklearer Moleküle behandelt werden.

2.1.3 Elektronische Zustände zweiatomiger heteronuklearer Moleküle

Für zweiatomige Moleküle wird zur Beschreibung der Kopplung von Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls in elektronischen Zuständen eine Näherung herangezogen, bei welcher analog zur Russel-Saunders-Kopplung bei Atomen verfahren wird. Dabei koppeln die Bahndrehimpulse aller Elektronen zum resultierenden Vektor \mathbf{L} und die Spindrehimpulse aller Elektronen zum Vektor \mathbf{S} . Für Moleküle, die über keinen hoch geladenen Kern verfügen, ist die Kopplung zwischen \mathbf{L} und \mathbf{S} gering und eine Kopplung tritt dagegen zwischen jeweils \mathbf{L} bzw. \mathbf{S} und dem elektrischen Feld auf, welches durch die Kernladungen hervorgerufen wird [34]. Dies ist in der Abbildung 2.4 gezeigt.

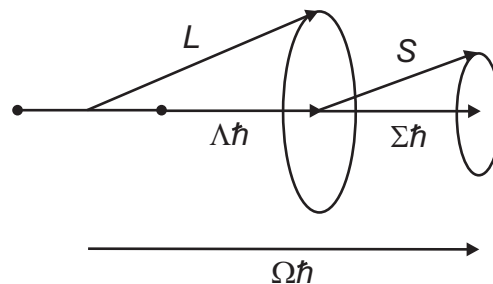


Abb. 2.4: Kopplung von Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls in einem zweiatomigen Molekül aus [34].

Da \mathbf{L} sehr stark mit dem elektrostatischen Feld koppelt und als Folge daraus die Frequenz der Präzession so hoch ist, dass der Betrag von \mathbf{L} nicht definiert ist, stellt L keine gute Quantenzahl dar. Die Komponente $\Lambda\hbar$ ist jedoch definiert und für Λ wird, wie in Gleichung 2.4 gezeigt, je nach deren Wert ein griechischer Großbuchstabe als

Termsymbol vergeben.

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots \quad (2.4)$$

Für Zustände mit $\Lambda > 0$ wird durch die Elektronen ein Magnetfeld entlang der Molekülachse erzeugt. Diese Zustände sind zweifach entartet, während im Fall von $\Lambda = 0$ keine Entartung auftritt. Die Kopplung von \mathbf{S} mit der Molekülachse wird durch das Magnetfeld entlang der Achse hervorgerufen. Die Projektion auf die Molekülachse wird dann mit Σ gekennzeichnet. Die Kopplung von Λ und Σ resultiert dann im Gesamtdrehimpuls Ω .

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \Lambda + \Sigma - 1, \dots, |\Lambda - \Sigma| \quad (2.5)$$

Im vollständigen Termsymbol wird die Gesamtdrehimpulsquantenzahl rechts als tiefgestellter Index angeführt. Die Multiplizität $2S + 1$ ist als hochgestellter Index vorangestellt.

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{+/-} \quad (2.6)$$

Eine weitere Eigenschaft elektronischer Zustände ist die Unterscheidung von Paritäten. Darunter wird die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion verstanden, welche bei heteronuklearen Molekülen in (+) und (-) Parität nach dem Symmetrieverhalten bezüglich einer Spiegelebene, die die Kernverbindungsachse enthält, unterschieden wird. Dabei ist die Parität negativ (-) bei einem Vorzeichenwechsel und positiv (+), wenn das Vorzeichen erhalten wird. Im Termsymbol in Gleichung 2.6 gibt der rechte obere Index darüber Auskunft [34].

Die obigen Beschreibungen sind für die Betrachtung fixierter diatomarer Moleküle geeignet, lassen aber außer Acht, dass Schwingung und Rotation gleichzeitig stattfinden. Da in diesem Experiment alle beteiligten Zustände ohne Schwingungsanregung involviert sind, soll im Folgenden nur auf die Beschreibung elektronischer Zustände unter Berücksichtigung der Rotation des Kerngerüsts eingegangen werden.

In der Literatur existieren unterschiedliche Schemata, die die Kopplung zwischen elektronischem Drehimpuls und Drehimpuls der Rotation beschreiben. Für HBr und HBr^+

wird in der Literatur der Hundsche Kopplungsfall (a) verwendet [24, 35], wobei die Beschreibung mithilfe des Hundschen Kopplungsfalls (c) formal vorzuziehen wäre.

Im Hundschen Kopplungsfall (a) wird die Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und dem elektronischen Drehimpuls als schwach angenommen. Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls koppeln stark mit der Kernverbindungsachse und bringen, wie oben bereits beschrieben, den Gesamtdrehimpuls Ω hervor. Dieser koppelt zusammen mit dem Drehimpuls der Rotationsbewegung \mathbf{N} zur Resultierenden \mathbf{J} [36, 37].

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \Omega \quad (2.7)$$

Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, präzessieren \mathbf{N} und Ω um den Vektor \mathbf{J} , der konstant in seinem Betrag und seiner Richtung ist.

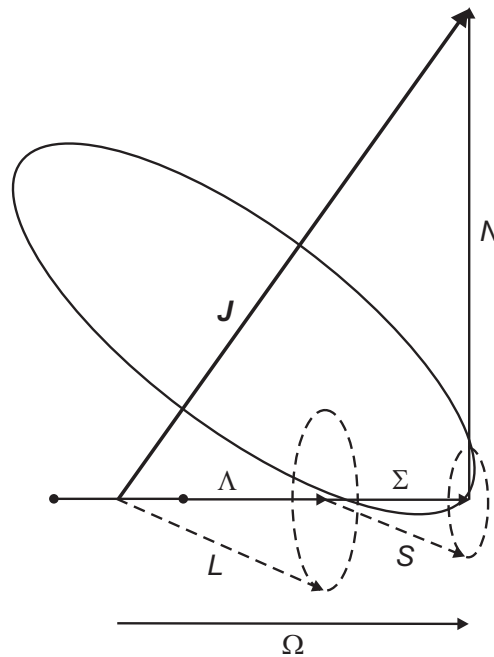


Abb. 2.5: Hundscher Kopplungsfall (a) nach [36].

2.1.4 Zweiphotonenprozess

Die Abbildung 2.6 zeigt in einem Termschema Vertreter des Q-, R- und S-Zweiges unter Erhalt des Gesamtdrehimpulses beim Übergang vom Molekülgrundzustand $^1\Sigma^+$ in den Rydbergzustand $f^3\Delta_2$ des HBr-Moleküls. Da es sich bei dem beteiligten Rydbergzustand

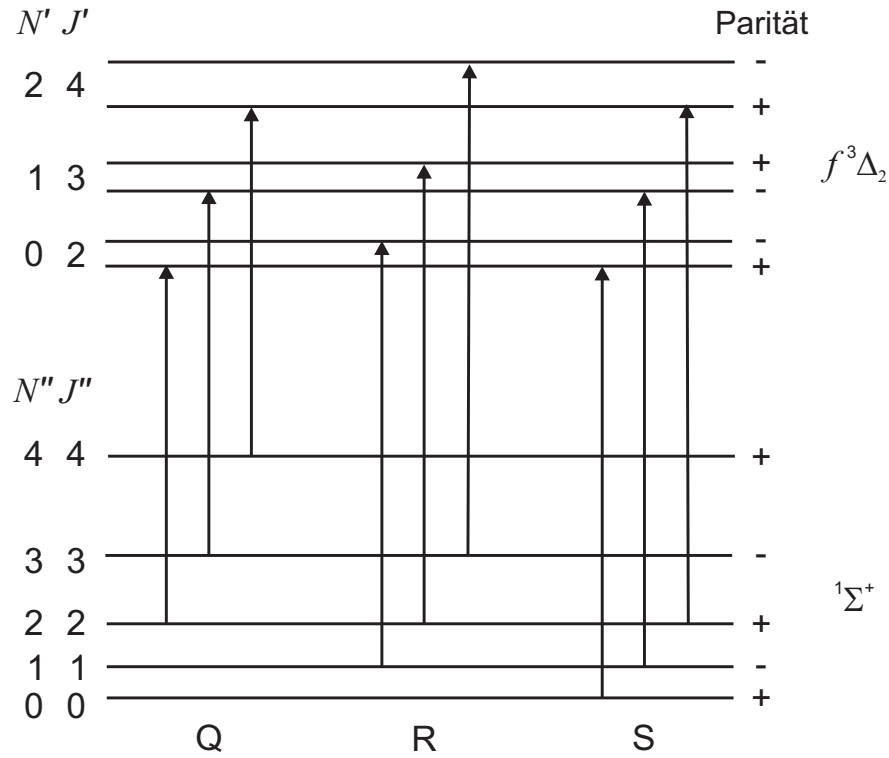


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der resonanten Zweiphotonenanregung vom $1\Sigma^+$ -Grundzustand des HBr-Moleküls in den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand. Die Länge der Pfeile steht für den Energiebetrag, den zwei Photonen liefern, ist aber nicht maßstabsgerecht zur Lage der dargestellten Energieniveaus.

um einen Δ -Zustand handelt, gilt stets die Beziehung $J' = N' + 2$, wohingegen J'' und N'' im Grundzustand des Moleküls zusammenfallen.

Die Parität der Gesamtwellenfunktion wird im Allgemeinen aus den Paritäten der elektronischen Wellenfunktion und der Rotationswellenfunktion bestimmt, wohingegen die Parität der Schwingungswellenfunktion keinen Einfluss hat. Für den Grundzustand $1\Sigma^+$ des Zweiphotonenübergangs in Abbildung 2.6 mit $\Lambda = 0$ ist die Parität der Rotationszustände ausschließlich von der Parität der Rotationswellenfunktion abhängig, da sich die Symmetrieeigenschaft der elektronischen Wellenfunktion nicht ändert [36]. Die Parität der Rotationswellenfunktion wird durch den Vorzeichenwechsel oder -erhalt bei der Punktspiegelung am Inversionszentrum bestimmt. Für den Grundzustand $1\Sigma^+$ ist die Parität dabei negativ (-) für Zustände, bei denen J'' ungerade ist und positiv (+) für Zustände mit geradem J'' . Wie in der Abbildung 2.6 zu sehen ist, alternieren die Paritäten im Grundzustand.

Durch die Kopplung von Bahndrehimpuls und Molekülrotation spalten alle Zustände mit $\Lambda > 0$ in je zwei Komponenten mit positiver und negativer Parität auf (auch Λ -Verdopplung genannt) [36], wobei eine alternierende Sequenz der Parität für die Λ -Dubletts $((+)(-), (-)(+), \dots)$ vorliegt. Dies ist für den $^3\Delta_2$ -Endzustand der Zweiphotonenanregung in Abbildung 2.6 der Fall.

Wie in der Abbildung 2.6 zu sehen ist, wird bei Zweiphotonenprozessen die Parität beim Übergang beibehalten. Zusammengefasst lauten die Auswahlregeln des stattfindenden Zweiphotonenprozesses:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ (+) &\leftrightarrow (+), \quad (-) \leftrightarrow (-) \end{aligned} \tag{2.8}$$

2.1.5 Ionisationsschritt

Auch für den Teilschritt der Ionisation kann mithilfe der Auswahlregeln abgeschätzt werden, wie sich die Gesamtdrehimpulsquantenzahl beim Übergang vom Rydbergzustand mit J' in den ionischen Zustand mit J^+ ändert (Gleichung 2.9). In der folgenden Betrachtung wird die Nomenklatur der schematischen Darstellung in Abbildung 2.3 beibehalten.

$$\Delta J = J^+ - J' \tag{2.9}$$

Da ein Photon während des Ionisationsschrittes aufgenommen wird, muss die spezielle Auswahlregel für Einphotonenprozesse eingehalten werden, wie in der folgenden Gleichung 2.10 dargestellt ist:

$$J_{\text{End}} - J_{\text{Anfang}} = 0, \pm 1 \tag{2.10}$$

Für den Endzustand ergibt sich J_{End} nach Gleichung 2.11 aus der Kopplung von J^+ und j_e .

$$J_{\text{End}} = J^+ + j_e, J^+ + j_e - 1, \dots, |J^+ - j_e| \tag{2.11}$$

Da für den Anfangszustand $J_{\text{Anfang}} = J'$ ist, kann für den Endzustand unter Berücksichtigung von Gleichung 2.10 auch

$$J_{\text{End}} = J^+ + j_e, J^+ + j_e - 1, \dots, |J^+ - j_e| = J', J' \pm 1 \quad (2.12)$$

geschrieben werden. Des Weiteren ergibt sich für ΔJ aus Gleichung 2.9 und 2.12:

$$\Delta J = j_e + 1, j_e, j_e - 1, \dots, -j_e - 1 \quad (2.13)$$

Da sich der Gesamtdrehimpuls des austretenden Elektrons j_e aus dem Bahndrehimpuls l_e und dem Spin s_e zusammensetzt und für ein Fermion $s_e = 1/2$ ist,

$$j_e = l_e \pm s_e = l_e \pm 1/2 \quad (2.14)$$

kann die Auswahlregel für den Einphotonenprozess in Gleichung 2.13 vereinfacht durch Gleichung 2.15 dargestellt werden.

$$|\Delta J| \leq l_e + \frac{3}{2} \quad (2.15)$$

Wie Wales *et al.* zeigten, dominieren die Ionisationsschritte mit $\Delta J = \pm 1/2$ und $\pm 3/2$ [35], wodurch die gebildeten Ionen über hauptsächlich vier Rotationszustände verteilt sind.

Neben der Auswahlregel in Gleichung 2.15 muss auch die Auswahlregel bezüglich der Parität berücksichtigt werden. Diese ist abhängig von der Bahndrehimpulsquantenzahl l_e des austretenden Elektrons ($l_e = 0$ bedeutet s-Charakter, $l_e = 1$ bedeutet p-Charakter, usw.).

$$\begin{aligned} \pm \leftrightarrow \mp : \quad l_e &= \text{gerade}; \quad j_e = 1/2, 5/2, 9/2 \\ \pm \leftrightarrow \pm : \quad l_e &= \text{ungerade}; \quad j_e = 3/2, 7/2, 11/2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Da sich beim Ionisationsschritt der Bahndrehimpuls l_e um ± 1 ändern muss und die Konfiguration des Elektrons im beteiligten Rydbergzustand $5p\pi$ ($l_e = 1$) ist [38], wird das Photoelektron mit s- oder d-Charakter herausgeschlagen, wodurch der Bahndrehimpuls

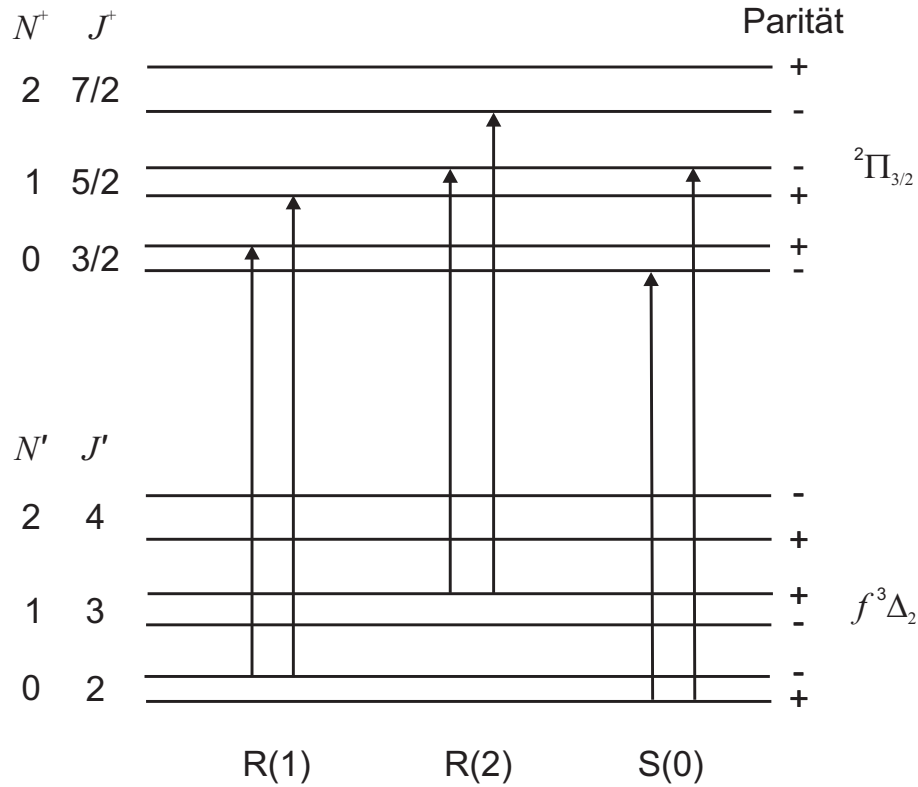


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Einphotonenionisationsschrittes vom $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand in den $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand des Ions für HBr. Die Länge der Pfeile entspricht nicht der Energie der eingestrahnten Photonen.

jeweils gerade ist. Wie den Paritätsauswahlregeln 2.16 zu entnehmen ist, muss sich die Parität beim Ionisationsschritt demnach ändern. Abbildung 2.7 zeigt Ionisationsschritte, die aus der Zweiphotonenanregung über die R(1)-, R(2)- und S(0)-Pumplinie folgen. Es sind dabei jeweils die Übergänge mit $\Delta J = \pm 1/2$ und Änderung der Parität dargestellt.

2.1.6 Zustandsselektierte HBr^+ -Ionen

Neben der Untersuchung der REMPI-Spektren von HBr sind aus vorausgegangenen Prädissoziationsexperimenten der Arbeitsgruppe Weitzel die Besetzungsverteilungen der Ionen über die Rotationszustände bekannt [25], die über verschiedene Pumplinien erzeugt werden können. Wie in Abbildung 2.8 für zwei Beispiele zu sehen ist, sind vier Rotationsniveaus, den Drehimpulsauswahlregeln $\Delta J = \pm 1/2$ und $\Delta J = \pm 3/2$ folgend, besetzt, wobei zwei besetzte Niveaus dominieren. Nach der Paritätsauswahlregel wird für den (2+1)-REMPI-Prozess ein Wechsel der Parität erwartet, da die Zweiphotonenabsorption

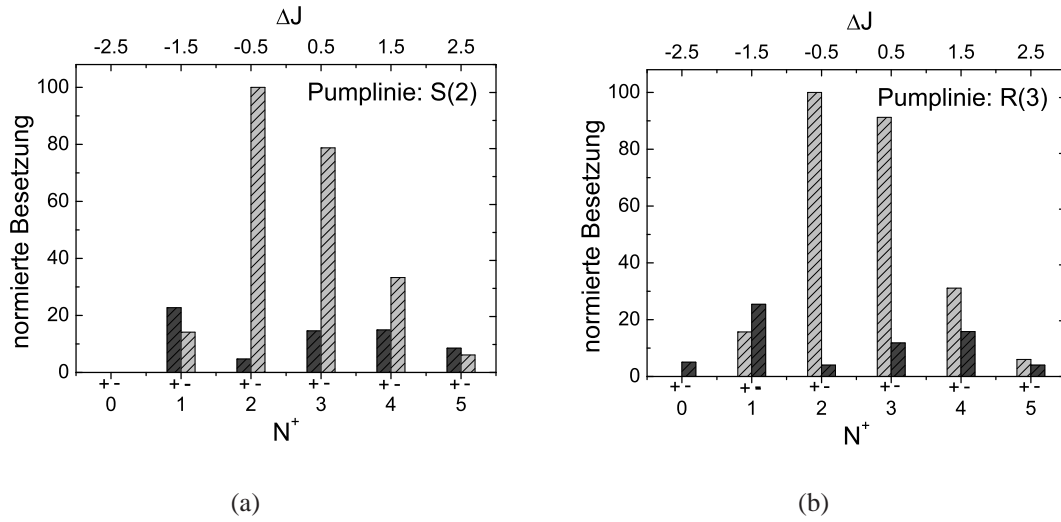


Abb. 2.8: Zustandsverteilung der HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ Zustand, welche über die S(2)-Pumplinie (a) und die R(3)-Pumplinie (b) des $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+$ -REMPI-Spektrums erzeugt werden nach [25]. Die Besetzungen mit erwarteter Parität sind hellgrau markiert, während die Besetzungen mit unerwarteter Parität in dunkelgrau dargestellt sind.

unter Erhalt und der Ionisationsschritt unter Wechsel der Parität erfolgt. Somit werden für die S(2)-Pumplinie Ionen mit negativer Parität erwartet, da das Startniveau der $^1\Sigma^+(N'' = J'' = 2, (+))$ -Zustand ist, während aus dem Niveau $^1\Sigma^+(N'' = J'' = 3, (-))$ über die R(3)-Pumplinie Ionen mit positiver Parität erzeugt werden sollten. In der Abbildung 2.8 sind die Zustände mit der als erwartet bezeichneten Parität im Übermaß besetzt. Allerdings ist jeweils auch die als unerwartet bezeichnete Parität populierte, die nach den Auswahlregeln nur bei einem ungeraden Bahndrehimpuls des Photoelektrons zugänglich ist. Die Ursache für das Auftreten der unerwarteten Parität ist darin zu sehen, dass das Photoelektron im Rydbergzustand nicht zu 100% p-Charakter besitzt. Unter Beachtung von ca. 96.57% p-, 3.39% d- und 0.03% f-Charakter wurde von Wang und McKoy für den $F^1\Delta_2$ -Rydbergzustand gezeigt, dass ca. 20% der Ionen mit entgegengesetzter Parität gebildet werden [39]. Des Weiteren zeigt Abbildung 2.8 für HBr^+ ein Besetzungspaar, welches über das gleiche Rotationsniveau des Rydbergzustands aber durch zwei unterschiedliche Pumplinien zustande kommt. Über die S(2)-Pumplinie findet der Übergang $f^3\Delta_2(N' = 2, J' = 4, (+)) \leftarrow ^1\Sigma^+(N'' = J'' = 2, (+))$ und über die R(3)-Pumplinie der Übergang $f^3\Delta_2(N' = 2, J' = 4, (-)) \leftarrow ^1\Sigma^+(N'' = J'' = 3, (-))$ statt. Da die beiden Ausgangsniveaus eine unterschiedliche Parität besitzen, unterscheidet sich der angeregte

Rydbergzustand nur in der Parität. Als Folge daraus entstehen zwei ähnliche Verteilungen über die gleichen Rotationsniveaus mit jeweils entgegengesetzter Parität. Weitere Pumplinien mit dieser Charakteristik sind S(0) und R(1) sowie S(1) und R(2).

Innerhalb eines Zweiges steigen mit höher werdendem Startniveau auch die Rotationsquantenzahlen der gebildeten Ionen. Für die Beschreibung von Ionen, die über eine bestimmte Pumplinie gebildet werden, kann eine mittlere Rotationsquantenzahl sowie eine mittlere Rotationsenergie angegeben werden, wie dies im Folgenden am Beispiel der S(2)-Pumplinie gezeigt ist.

Tabelle 2.1: Normierte Besetzungen [25] und prozentuale Anteile an der Gesamtbesetzung der HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, erreicht über die Pumplinie S(2).

N^+	Normierte Besetzung		Anteil an der Gesamtbesetzung / %		
	(-)-Parität	(+)-Parität	(-)-Parität	(+)-Parität	(-) und (+)-Parität
1	14.1	22.7	4.7	7.6	12.3
2	100	4.7	33.6	1.6	35.2
3	78.8	14.6	26.5	4.9	31.4
4	33.3	14.9	11.2	5.0	16.2
5	6.1	8.5	2.0	2.9	4.9
Summe	232.3	65.4	78.0	22.0	100.0

In der Tabelle 2.1 sind die normierten Besetzungen der über die S(2)-Pumplinie erzeugten Ionen, sowie die prozentualen Anteile an der Gesamtbesetzung und die Besetzung der Rotationsniveaus ohne Paritätsauflösung dargestellt. Die Berechnung der Rotationsenergie E_{rot} für die Rotationsniveaus des HBr^+ -Ions kann im Modell des starren Rotators mithilfe der Gleichung 2.17 erfolgen. Für das HBr^+ -Ion im $^2\Pi_{3/2}(v^+ = 0)$ -Zustand wird die Rotationskonstante $B = 7.88 \text{ cm}^{-1}$ [24] eingesetzt.

$$E_{\text{rot}} = B N^+ (N^+ + 1) \quad (2.17)$$

Anschließend wird die Rotationsenergie jedes besetzten Niveaus ($E_{\text{rot}}(N^+)$) nach seinem relativen Anteil an der Gesamtbesetzung gewichtet ($E_{\text{rot}}(N^+)$ gewichtet) und zur mittleren Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ aufsummiert (siehe Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Übersicht zur Berechnung der mittleren Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und der mittleren Rotationsquantenzahl $\langle N^+ \rangle$ aus dem prozentualen Anteil der HBr^+ -Ionen in den einzelnen Rotationsniveaus für die S(2)-Pumplinie.

Anteil an der Gesamtbesetzung / %	$E_{\text{rot}}(N^+)$	$E_{\text{rot}}(N^+)$ gewichtet	N^+	N^+ gewichtet
12.3	2.0	0.2	1	0.1
35.2	5.9	2.1	2	0.7
31.4	11.7	3.7	3	0.9
16.2	19.5	3.2	4	0.6
4.9	29.3	1.4	5	0.2
Summe	$\langle E_{\text{rot}} \rangle = 10.6$		$\langle N^+ \rangle = 2.7$	

Weiterhin kann auch eine mittlere Rotationsquantenzahl $\langle N^+ \rangle$ aus der Kenntnis der Besetzungsverteilung berechnet werden, welche der Aufsummierung der über die einzelnen Niveaus gewichteten Rotationsquantenzahlen in Tabelle 2.2 entspricht.

Tabelle 2.3 fasst die mittleren Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und die mittleren Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle$ der in [24] angegebenen Verteilungen über die Rotationsniveaus im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand des HBr^+ -Ions zusammen.

Tabelle 2.3: Mittlere Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und mittlere Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle$ der HBr^+ -Ionen, die über die Pumplinien R(1) - R(3) und S(0) - S(8) erzeugt werden.

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle /$ meV	Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle /$ meV	Pumplinie	$\langle N^+ \rangle$	Pumplinie	$\langle N^+ \rangle$
R(1)	1.4	S(0)	2.0	R(1)	0.6	S(0)	0.7
R(2)	4.9	S(1)	5.0	R(2)	1.5	S(1)	1.6
R(3)	10.0	S(2)	10.6	R(3)	2.6	S(2)	2.7
		S(3)	16.9			S(3)	3.6
		S(4)	25.1			S(4)	4.5
		S(5)	42.4			S(5)	6.0
		S(6)	52.3			S(6)	6.8
		S(7)	66.3			S(7)	7.7
		S(8)	83.6			S(8)	8.7

In dieser Arbeit werden Experimente auf dem R-Zweig des HBr -REMPI-Spektrums über den $f^3\Delta_2$ -Zustand durchgeführt, da die Linien dieses Zweiges eine höhere Intensität besitzen als die des S-Zweiges. Um auch für die Ionen, die über die Pumplinien ab R(4) erzeugt werden, mittlere Energien und Rotationsquantenzahlen angeben zu können, wird

sich die Ähnlichkeit der Besetzungsverteilungen der Ionen zunutze gemacht, die jeweils über die Pumplinien $R(J'')$ und $S(J''-1)$ erzeugt werden. Aus Tabelle 2.3 ist ersichtlich, dass auch die mittleren Rotationsenergien von $R(1)$ und $S(0)$, $R(2)$ und $S(1)$ sowie $R(3)$ und $S(2)$ sehr gut übereinstimmen, sodass für die fehlenden R-Linien auf die Verteilungen der entsprechenden S-Linien zurückgegriffen wird.

2.1.7 Zustandsselektierte DBr^+ -Ionen

In früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe wurden von Michel *et al.* Prädissoziations-experimente an HCl^+ und DCI^+ durchgeführt. Die daraus gewonnenen Besetzungsverteilungen über die Rotationszustände weisen für HCl^+ und DCI^+ im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand eine große Ähnlichkeit untereinander auf [40]. Für HCl^+ - und DCI^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinien $R(1)$ bis $R(5)$ des $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+-(2+1)$ -REMPI-Spektrums erzeugt werden, sind die normierten Besetzungen über die Rotationszustände in Abbildung 2.9 gegenübergestellt. Des Weiteren stimmen auch die mittleren Quantenzahlen für HCl^+

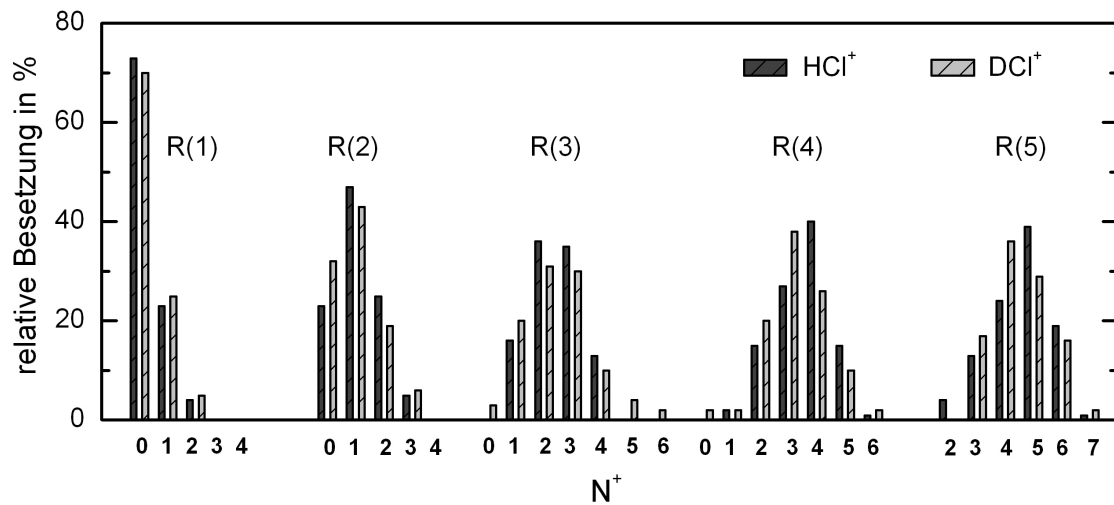


Abb. 2.9: Zustandsverteilungen der HCl^+ - und DCI^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinien $R(1)$ bis $R(5)$ des $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+ (2+1)$ -REMPI-Spektrums erzeugt werden, nach [41].

und DCI^+ sehr gut überein, wie in Tabelle 2.4 aufgezeigt wird. Da eine ähnlich gute Übereinstimmung der Besetzungsverteilungen über die Rotationszustände zwischen den erzeugten HBr^+ - und DBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand erwartet werden kann, wurden zur

Tabelle 2.4: Mittlere Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle$ der HCl^+ - und DCI^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinien R(1) bis R(5) des $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+$ - (2+1)-REMPI-Spektrums erzeugt werden, nach [41].

Pumplinie	mittlere Rotationsquantenzahl $\langle N^+ \rangle$	
	HCl^+	DCI^+
R(1)	0.31	0.35
R(2)	1.12	0.99
R(3)	2.45	2.32
R(4)	3.52	4.06
R(5)	4.44	4.36

Berechnung der mittleren Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und der mittleren Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle$ der DBr^+ -Ionen die experimentell bestimmten Besetzungsverteilungen der HBr^+ -Ionen herangezogen. Weiterhin wurde eine Rotationskonstante von $B = 4.05 \text{ cm}^{-1}$ verwendet [42]. Dieser Wert stellt den Mittelwert der in [42] angegebenen Rotationskonstanten für D^{79}Br^+ und D^{81}Br^+ dar. Die Tabelle 2.5 zeigt die aus den in [25] angegebenen Besetzungsverteilungen über die Rotationszustände berechneten mittleren Rotationsenergien und Rotationsquantenzahlen für die DBr^+ -Ionen. Im Vergleich mit der Tabelle 2.3 ist zu sehen, dass sich die mittleren Rotationsenergien der über gleiche Pumplinien erzeugten Ionen um etwa einen Faktor 2 unterscheiden, während die mittleren Rotationsquantenzahlen übereinstimmen.

Tabelle 2.5: Mittlere Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und mittlere Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle$ der DBr^+ -Ionen, die aus den Besetzungsverteilungen der HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand aus [25] berechnet wurden.

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle /$ meV	Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle /$ meV	Pumplinie	$\langle N^+ \rangle$	Pumplinie	$\langle N^+ \rangle$
R(1)	0.7	S(0)	1.0	R(1)	0.6	S(0)	0.7
R(2)	2.5	S(1)	2.6	R(2)	1.5	S(1)	1.6
R(3)	5.1	S(2)	5.4	R(3)	2.6	S(2)	2.7
		S(3)	8.7			S(3)	3.6
		S(4)	12.9			S(4)	4.5
		S(5)	21.8			S(5)	6.0
		S(6)	26.9			S(6)	6.8
		S(7)	34.1			S(7)	7.7
		S(8)	43.0			S(8)	8.7

2.2 Hochfrequente elektrische Multipolwechselfelder

Hochfrequente elektrische Wechselfelder in Multipolen kommen in dieser Arbeit in zwei Bereichen des experimentellen Aufbaus vor. Zum einen werden Produkt- und Eduktionen im Führungsfeld eines Axialspeichers durch die Apparatur geleitet. Zum anderen wird die Analyse von Ionen einzelner Massen durch einen Quadrupolmassenfilter ermöglicht.

Unter einem Multipol wird eine Anordnung aus zwei Elektroden verstanden, die, wie beispielsweise in Abbildung 2.10 gezeigt ist, aus zylindersymmetrisch angeordneten Metallstäben besteht. Jeder zweite Stab ist dabei miteinander elektrisch verbunden, sodass sich die Stäbe der beiden Elektroden jeweils abwechseln. Die beiden Elektroden des

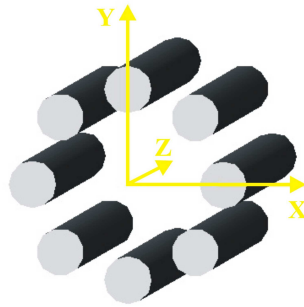


Abb. 2.10: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen Multipols mit je 4 Stäben pro Elektrode

Multipols werden mit einem zueinander um 180° phasenverschobenem Hochfrequenzpotential Φ_0 belegt, welches nach Gleichung 2.18 mit der Kreisfrequenz $\Omega = 2\pi f$ (f = Frequenz) und der Amplitude V_0 in der Zeit t oszilliert. Zusätzlich wird bei manchen Anwendungen eine Gleichspannung U_0 an die beiden Elektroden mit jeweils entgegengesetztem Vorzeichen angelegt.

$$\Phi_0 = U_0 - V_0 \cos \Omega t \quad (2.18)$$

Da die gewählte Frequenz für viele Arbeiten im Bereich der Radiofrequenzen liegt, spricht man auch von rf-Feldern.

2.2.1 Adiabatische Näherung und effektives Potential

Im Folgenden wird eine Beschreibung der Bewegung geladener Teilchen in einem oszillierenden Feld vorgestellt und es werden die dazu erforderlichen Näherungen erläutert.

Geladene Teilchen erfahren in einem Multipol eine Kraft, die von der Inhomogenität des elektrischen Feldes herrührt und die die Teilchen unabhängig vom Vorzeichen ihrer Ladung in Bereiche mit kleinerem Feld treibt. Die exakte Bewegung geladener Teilchen in einem zeitabhängigen elektromagnetischen Feld ist ein ungelöstes Problem der klassischen Dynamik. So kann die Differentialgleichung der Bewegungsgleichung für inhomogene elektrische Felder bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Mathieu-Gleichung [43] für ein Quadrupolfeld [44]) analytisch nicht ohne Näherungen gelöst werden. Oszilliert das elektrische Feld jedoch mit einer ausreichend hohen Frequenz, so kann die Ionentrajektorie in eine schnelle und in eine langsame Bewegungskomponente aufgetrennt werden. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass ein Ion keine Energie durch das rf-Feld aufnimmt. Dieser Aspekt wird als adiabatische Näherung bezeichnet. Die, wie oben beschrieben, auf die Ionen wirkende Kraft kann innerhalb der adiabatischen Näherung durch das zeitunabhängige effektive Potential V_{eff} (Gleichung 2.19) abgeleitet werden [45].

$$V_{\text{eff}} = \frac{q^2}{4m\Omega^2} E_0^2 + q\Phi_s \quad (2.19)$$

V_{eff} ist abhängig von der Ladung q und der Masse m des Ions, der Amplitude der elektrischen Feldstärke E_0 und dem elektrostatischen Potential Φ_s .

2.2.2 Ionenführung

Für den Einsatz eines Multipols als Ionenführungssystem (engl.: ion guide) ist zum einen wichtig, dass die Bewegungsenergie der Ionen nicht durch das rf-Feld verändert wird. Diese Voraussetzung wird innerhalb der adiabatischen Näherung erfüllt. Experimentell erreicht werden diese energiekonservierenden Bedingungen durch den Einsatz einer ausreichend hohen Frequenz, bei der die Oszillationsbewegung so klein wird, dass die Ionen effektiv nur noch die langsame Bewegung vollziehen. Zum anderen muss gerade

für den Einsatz eines Axialspeichers in einem Experiment zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen gewährleistet werden, dass Ionen unterschiedlicher Masse gleichzeitig geführt werden können. Aus diesem Grund wird bei der Beschaltung der Elektroden die Gleichspannung U_0 auf 0 V gesetzt. Oft wird diese Arbeitsweise als rf-only-Modus bezeichnet. Für das effektive Potential eines zweidimensionalen Multipols mit n Stäben je Elektrode ergibt sich dann in Abhängigkeit vom Radius r die Gleichung 2.20. Der innere Radius r_0 ist dabei der halbe Abstand der kleinsten Entfernung zwischen zwei gegenüberliegenden Elektrodenoberflächen in der x-y-Ebene.

$$V_{\text{eff}} = \frac{n^2}{4} \frac{q^2}{m\Omega^2} \frac{V_0^2}{r_0^2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2n-2} \quad (2.20)$$

Mithilfe des Adiabazitätsparameters η kann nach Gleichung 2.21

$$\eta = 2n(n-1) \frac{q}{m\Omega^2} \frac{V_0}{r_0^2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-2} \quad (2.21)$$

eine Einschätzung darüber getroffen werden, ob ein Ion der Masse m in einer Multipolanordnung in Abhängigkeit von den jeweiligen Betriebsparametern adiabatisch geführt wird. Der von Gerlich [46] empirisch ermittelte Wert von $\eta = 0.3$ bildet dabei den Maximalwert für eine energieerhaltende Führung.

Zur Vereinfachung der Gleichungen 2.20 und 2.21 wird die charakteristische Energie der Ionen ε eingeführt,

$$\varepsilon = \frac{1}{2n^2} m\Omega^2 r_0^2 \quad (2.22)$$

deren physikalische Bedeutung zudem in der Energie eines Ions zu sehen ist, welches sich auf dem Radius r_0 in Phase mit dem oszillierenden Feld bewegt.

Für das effektive Potential ergibt sich aus den Gleichungen 2.20 und 2.22 die Gleichung 2.23

$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{8} \frac{(qV_0)^2}{\varepsilon} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2n-2} \quad (2.23)$$

und für den Adiabazitätsparameter wird aus Gleichung 2.21 und 2.22 die Gleichung 2.24

erhalten.

$$\eta = \frac{n-1}{n} \frac{qV_0}{\epsilon} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n-2} \quad (2.24)$$

Zusätzlich zur adiabatischen Führung müssen sich die Ionen auf Bahnen durch den Multipol bewegen, bei denen keine Kollisionen mit den Stäben stattfinden. Hierbei wird ein maximaler Radius definiert, auf dem sich die Ionen bewegen dürfen, um noch stabil geführt zu werden. In Betrachtung der optimalen Operationsbedingungen eines Multipols liegt dieser bei 80% des inneren Radius' [46].

$$\left(\frac{r}{r_0} \right)_{\max} = 0.8 \quad (2.25)$$

Eine sichere und adiabatische Führung wird dann mit der Bedingung in 2.26

$$\eta_{\max} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)_{\max} = 0.8 \right) = 0.3 \quad (2.26)$$

gewährleistet.

Aus der adiabatischen Konservierung der Energie kann eine Korrelation zwischen der maximal erlaubten transversalen Energie E_{\max} und dem maximalen reduzierten Radius $(r/r_0)_{\max}$ nach Gleichung 2.27 erhalten werden.

$$E_{\max} = \frac{1}{8} \frac{(qV_0)^2}{\epsilon} \left(\frac{r}{r_0} \right)_{\max}^{2n-2} + \frac{L^2}{2mr_{\max}^2} \quad (2.27)$$

Die Zentrifugalenergie der Ionen, der zweite Term in Gleichung 2.27, ist an den Umkehrpunkten r_{\max} der Trajektorien sehr gering und kann vernachlässigt werden (L = Drehimpuls). Aus den vereinfachten Gleichung 2.27 und 2.24 können so die minimale charakteristische Energie ϵ

$$\epsilon = 8 \frac{(n-1)^2}{n^2} \frac{E_{\max}}{\eta_{\max}^2} \left(\frac{r}{r_0} \right)_{\max}^{-2} \quad (2.28)$$

und die minimal erforderliche Amplitude $V_{0,\min}$

$$V_{0,\min} = \frac{8}{q} \frac{n-1}{n} \frac{E_{\max}}{\eta_{\max}} \left(\frac{r}{r_0} \right)_{\max}^{-n} \quad (2.29)$$

bestimmt werden.

Mithilfe der Gleichung 2.30

$$f_{\min} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2n^2 \varepsilon}{m} \frac{1}{r_0^2}} \quad (2.30)$$

kann nach durch Einsetzen der minimalen charakteristischen Energie (Gleichung 2.28) die minimale erforderliche Frequenz f_{\min} ermittelt werden.

Mithilfe der Gleichungen 2.28 bis 2.30 kann genau ein Wertepaar für $V_{0,\min}$ und f_{\min} gefunden werden, für welches Ionen der Masse m in einem Multipol mit $2n$ Stäben, einem inneren Radius r_0 und einer gegebenen maximalen Transversalenergie E_{\max} stabil und

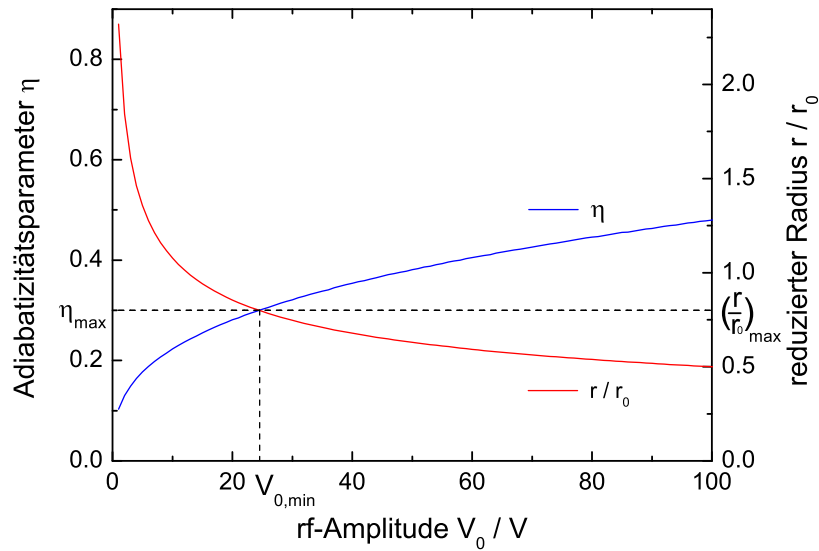


Abb. 2.11: Die Auftragung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Adiabazitätsparameter η bzw. dem Stabilitätsparameter r/r_0 und der Amplitude V_0 für ein Ion der Masse $m = 81 \text{ u}$ ($u = \text{atomare Masseneinheit}$), welches mit der Minimalfrequenz $f_{\min} = 1.024 \text{ MHz}$ und einer maximalen transversalen Energie $E_{\max} = 0.5 \text{ eV}$ in einem Oktopol ($n = 4$) mit einem inneren Radius von $r_0 = 0.6 \text{ cm}$ geführt werden soll.

adiabatisch geführt werden. Aus der Auftragung von η und r/r_0 gegen die Amplitude V_0 bei der Minimalfrequenz f_{\min} geht in Abbildung 2.11 hervor, dass eine geringe Erhöhung der Amplitude ausgehend vom Wert für $V_{0,\min}$ dazu führt, dass die Ionen nicht mehr adiabatisch geführt werden. Eine Erniedrigung bewirkt dagegen, dass sich die Ionen nicht mehr auf stabilen Bahnen bewegen. Für eine größere Frequenz als f_{\min} ergibt sich aber ein Amplitudenbereich, in dem Ionen sowohl stabil als auch adiabatisch geführt werden können. Begrenzt ist dieser rf-Spannungsbereich durch die Schnittpunkte der Kurven für (r/r_0) und η mit der schraffierten Linie, die η_{\max} und $(r/r_0)_{\max}$ in der Abbildung 2.12 darstellt. Dabei markiert die Amplitude $V_{0,I}$ die Grenze für eine stabile Führung und die Amplitude $V_{0,II}$ die Grenze für adiabatisches Verhalten.

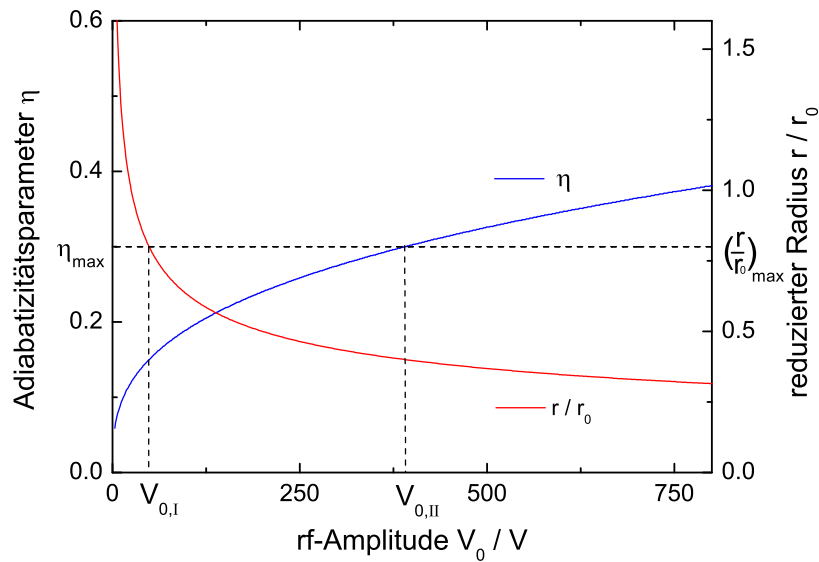


Abb. 2.12: Die Auftragung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Adiabazitätsparameter η bzw. dem Stabilitätsparameter r/r_0 und der Amplitude V_0 für ein Ion der Masse $m = 81 \text{ u}$, welches mit der doppelten Minimalfrequenz von $2f_{\min} = 2.048 \text{ MHz}$ und einer maximalen Transversalenergie $E_{\max} = 0.5 \text{ eV}$ in einem Oktopol ($n = 4, r_0 = 0.6 \text{ cm}$) geführt werden soll. $V_{0,I}$ bzw. $V_{0,II}$ markieren die Grenzen für eine stabile bzw. adiabatische Führung.

Für die Untersuchung einer Reaktion innerhalb eines Multipols als Ionenführungssystem müssen mitunter Ionen mit verschiedenen Massen berücksichtigt werden. Die Abbildung 2.13 zeigt, dass bei einer festen Frequenz zur stabilen Führung des leichteren Teilchens

eine etwas geringere Amplitude notwendig ist. Das schwerere Ion ist dagegen über einen größeren Amplitudenbereich adiabatisch führbar. Nach [46] kann zur Berechnung der minimalen Amplitude und der minimalen Frequenz für die stabile und adiabatische Führung zweier Massen der modifizierte maximale Adiabatizitätsparameter η'_{\max}

$$\eta'_{\max} = \eta_{\max} \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{n}{(2n-2)}} \quad (2.31)$$

in den Gleichungen 2.28 bis 2.30 verwendet werden, wobei m_1 die kleinere Masse gegenüber m_2 darstellt. Für die Masse in Gleichung 2.30 muss dann die größere Masse m_2 eingesetzt werden.

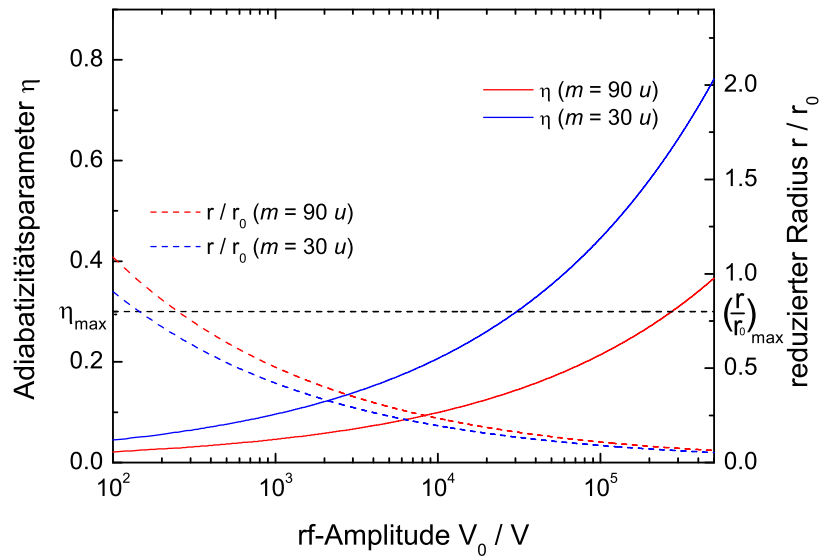


Abb. 2.13: Die Abbildung zeigt den Verlauf des Adiabatizitätsparameters η und dem reduzierten Radius in Abhängigkeit von der rf-Amplitude V_0 für zwei Ionen der Masse $90\,u$ und $30\,u$, die in einem Oktopol ($n = 4, r_0 = 0.6\text{cm}$) mit einer Frequenz von 10 MHz geführt werden sollen. Die maximale transversale Energie E_{\max} beträgt 0.5 eV .

In dieser Arbeit wurde sowohl ein Quadrupol zur Massenfilterung als auch ein Oktopol als Ionenführungssystem verwendet. Wie aus der Gleichung 2.20 hervorgeht, ist das effektive Potential im Inneren eines Multipols abhängig von r^{2n-2} . Dies führt dazu, dass, wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist, die Graphen des effektiven Potentials von der Mitte des

Multipols hin zu den Stäben unterschiedlich steil ansteigen. Je mehr Stäbe ein Multipol aufweist, umso größer wird der Bereich eines flachen Potentialfeldes im Inneren des Multipols und umso steiler wird der Potentialanstieg in der Nähe der Elektroden, wie in Abbildung 2.14 gezeigt.

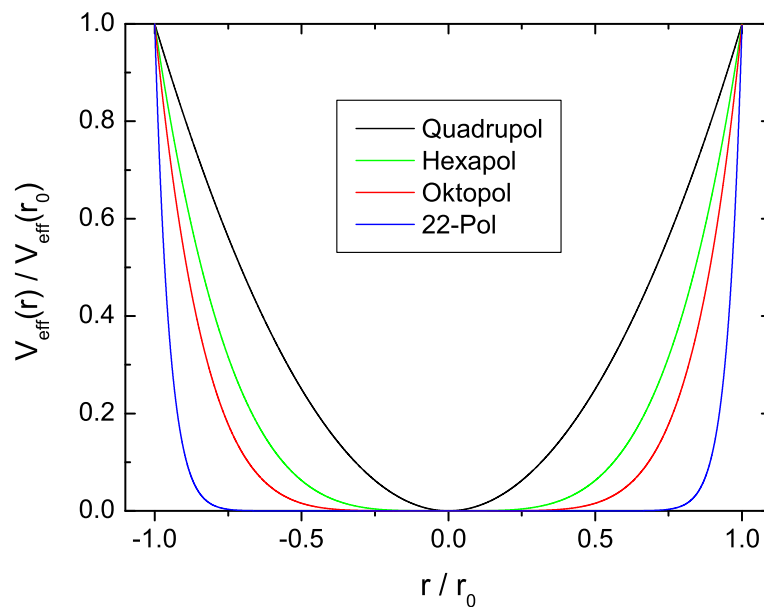


Abb. 2.14: Vergleich der effektiven Potentiale $V_{\text{eff}}(r)$ normiert auf das jeweilige effektive Potential an der Elektrodenoberfläche $V_{\text{eff}}(r_0)$ der verschiedenen Multipole nach [46, 47].

2.2.3 Quadrupolmassenfilter

Im Gegensatz zum Einsatz von Multipolen als Ionenführungssystem, bei dem 8- bis 22-Pole geläufig sind, ist zur Auftrennung von Ionen nach ihrer Masse standardmäßig ein Vierpol in Gebrauch. Erstmals beschrieben von Paul und Mitarbeitern in den 50iger Jahren des 20. Jahrhunderts [48], ist das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) heute kommerziell erhältlich. Während echte Massenspektrometer Ionen unterschiedlicher Masse entweder räumlich (magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer) oder zeitlich (Flugzeit-Massenspektrometer) auftrennen, sind die massenseparierenden Eigenschaften eines Quadrupolmassenfilters durch stabile oder instabile Trajektorien der

Ionen bestimmt. Betrieben wird das QMS dabei durch Anlegen einer mit einer Gleichspannung überlagerten Wechselspannung nach Gleichung 2.18. Das Potential, das ein geladenes Teilchen in einem Quadrupol mit hyperbolisch geformten Elektroden erfährt, kann über die Gleichung 2.32

$$\Phi = [U_0 + V_0 \cos(2\pi f t)] \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2} \quad (2.32)$$

ausgedrückt werden. In der vorangestellten Gleichung liegt die x-Koordinate der Konvention nach in der Verbindungslinie des Elektrodenpaars mit positiver Gleichspannung und die y-Achse verläuft senkrecht dazu durch das Elektrodenpaar mit negativer Gleichspannung. Das elektrische Feld $E_z = -\partial\Phi/\partial z$ ändert sich in Ausbreitungsrichtung der Ionen entlang der z-Achse nicht, wodurch auch die in diese Richtung wirkende Kraft $F_z = E_z \cdot e$ gleich null ist. Über die Ableitung der Potentials nach der jeweiligen Ortskoordinate x bzw y und anschließender Multiplikation mit der elektrischen Ladung e kann die jeweilige Kraftkomponente, die auf die Ionen ausgeübt wird, dargestellt werden.

$$F_x = -[U_0 + V_0 \cos(2\pi f t)] \frac{ex}{r_0^2} \quad (2.33)$$

$$F_y = [U_0 + V_0 \cos(2\pi f t)] \frac{ey}{r_0^2} \quad (2.34)$$

Die aus der Kombination der Gleichungen 2.33 und 2.34 mit dem 2. Newtonschen Axiom $F = ma$ resultierenden Bewegungsgleichungen können in der kanonischen Form der Mathieu-Gleichungen mit der Vereinfachung $\xi = 2\pi f t/2$ wiedergegeben werden. Es ist hierbei zu erkennen, dass keine Kreuzkoordinatenterme enthalten sind, sodass die Bewegungskomponenten x und y voneinander separiert werden können. Die vollständige Beschreibung der Bewegung von geladenen Teilchen liefern dann die Lösungen der Mathieu-Differentialgleichungen. In der Auftragung der beiden Hilfsparameter a_2 und q_2

$$a_2 = \frac{8eU_0}{m(2\pi f)^2 r_0^2} \quad (2.35)$$

$$q_2 = \frac{4eV_0}{m(2\pi f)^2 r_0^2} \quad (2.36)$$

im Mathieu-Stabilitätsdiagramm sind stabile Lösungen innerhalb der schraffierten Fläche der Abbildung 2.15 zu finden. Ein Betrieb des Quadrupols innerhalb des stabilen Bereiches führt zu Ionentrajektorien, die ein Erreichen des Ausgangs des QMS ermöglichen [47, 49].

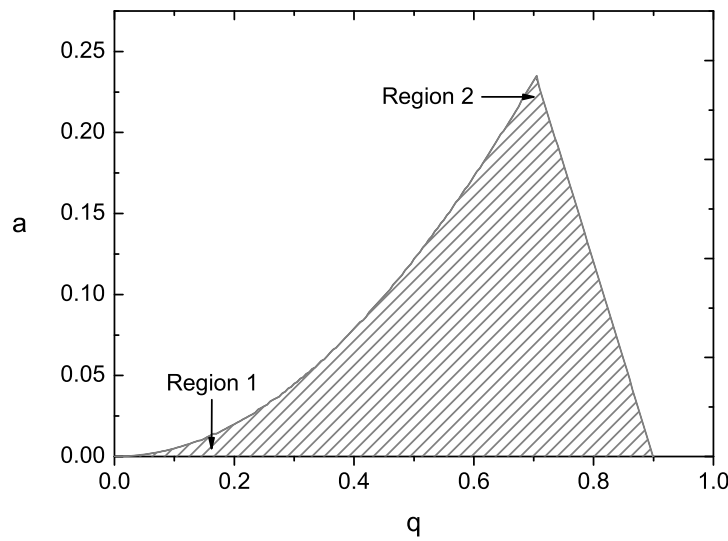


Abb. 2.15: a-q-Stabilitätsdiagramm mit der Region 1 zur adiabatischen Führung geladener Teilchen und der Region 2, in der der Quadrupol als Massenfilter eingesetzt werden kann, nach [46] S.66.

Die Region 1 im Stabilitätsdiagramm (Abbildung 2.15) erstreckt sich im Bereich von $q_2 < 0.3$. Da für den Quadrupol die Beziehung 2.37

$$q_2 = \eta = \frac{4eV_0}{m(2\pi f)^2 r_0^2} \quad (2.37)$$

gilt, werden die Ionen unter diesen Bedingungen adiabatisch geführt. In diesem Bereich arbeiten Ionenführungssysteme wie der in [27] beschriebene Drahtvierpol, eine Form des rf-only-Quadrupols.

Die Region 2 wird für den Einsatz des Quadrupols als klassischer Massenfilter genutzt.

Dabei wird eine Spannungslinie mit konstantem Verhältnis von U_0/V_0 abgefahren, die die Spitze der stabilen Bereiche unterschiedlicher Massen schneidet, wie in der Abbildung 2.16 gezeigt. Dadurch werden Ionen mit einer ausgewählten Masse auf stabilen Bahnen durch den Quadrupol geführt, wobei die restlichen Massen auf instabilen Bahnen aus dem Führungsfeld herausfliegen oder an den Stäben entladen werden.

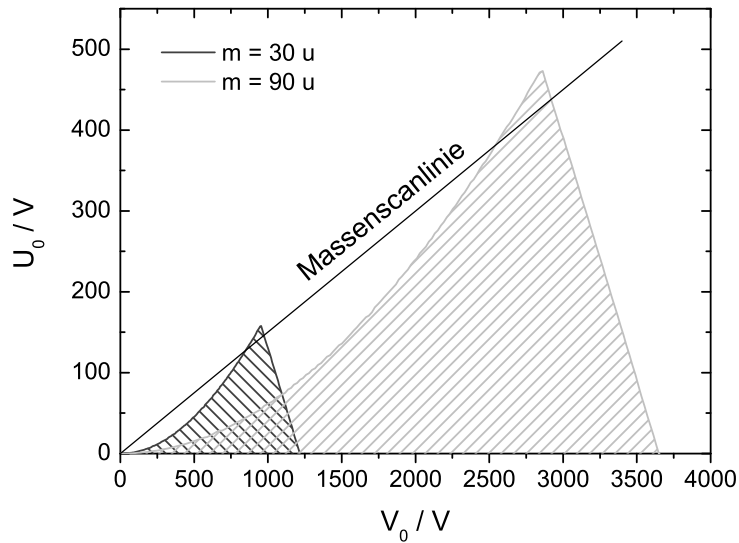


Abb. 2.16: Bereiche stabiler Trajektorien für Ionen der Masse 30 u und 90 u in einem U_0 - V_0 -Diagramm für ein Quadrupol mit $f = 2.1\text{ MHz}$ und $r_0 = 1\text{ cm}$. Die Massenscanlinie ist bei $2U_0/V_0 = a/q = 0.15$ eingezeichnet.

Bei der vorangegangenen theoretischen Betrachtung des Quadrupols ist die Form der Elektroden hyperbolisch. Da diese aber aufwendiger mit hoher Präzision gefertigt werden können als runde Stäbe, werden letztere in der Praxis angewendet, da durch zylindrische Elektroden ein näherungsweise identisches Feld erzeugt wird.

Die x- und y- Komponente der Bewegung von Ionen in einem Quadrupol sind voneinander separierbar, wodurch der Vierpol fokussierende Eigenschaften besitzt. Dies bedeutet, dass die Ionen auf ihrem Weg durch einen Vierpol auf bestimmte Punkte abgebildet werden. In Abbildung 2.17 sind die Flugbahnen von Ionen, die an einem gemeinsamen Ursprungsort entstehen, in einem rf-only-Quadrupol skizziert.

Die fokussierenden Eigenschaften können in einer Ionenquelle ausgenutzt werden, um

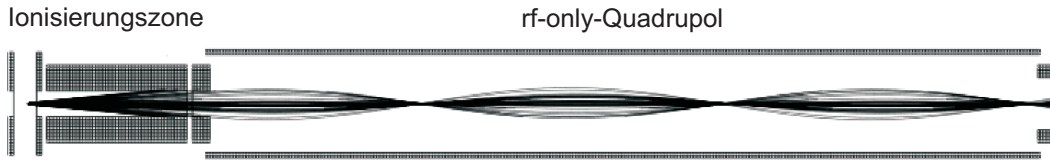


Abb. 2.17: Skizze eines rf-only-Quadrupols (Querschnitt in der x-z-Ebene) mit Trajektorien von Ionen, die auf drei Punkte innerhalb des Vierpols fokussiert werden.

den Strahl der Ionen zu bündeln oder um verschiedenen Massen durch Abbilden des Ionenstrahls auf einer Blende mit kleiner Öffnung zu trennen. Beim Einsatz eines rf-only-Quadrupols werden die fokussierenden Eigenschaften aber dann zu einem Problem, wenn die rf-Amplitude so gewählt ist, dass die Ionen nicht auf den Ausgang des Quadrupols abgebildet werden. Dann ist der Verlust von Ionen die Folge. Wird der rf-only-Quadrupol als Reaktionszone eingesetzt, muss für die Führung von Ionen unterschiedlicher Masse die Tatsache in Betracht gezogen werden, dass die Anzahl der Oszillation innerhalb des Quadrupols unterschiedlich ist. Die Gleichung 2.38 gibt die Frequenzen $\omega_{x,y}$ der Oszillationen der Teilchen in der x- und y-Ebene

$$\omega_{x,y} = \frac{1}{2} \beta_{x,y} 2\pi f \quad (2.38)$$

mit

$$\beta_{x,y} = \frac{q_2}{\sqrt{2}}. \quad (2.39)$$

an. Sind die Transmissionseigenschaften von Produkt- und Eduktionen im rf-only-Quadrupol so verschieden, dass keine rf-Amplitude gefunden werden kann, bei der beide Ionen verlustfrei aus dem rf-only-Quadrupol geführt werden können, wird eine verfälschte Reaktionseffizienz bestimmt.

2.3 Kinetische Modelle bimolekularer Ionen-Molekül-Reaktionen

Zur theoretischen Abgrenzung der Größenordnung von Reaktionseffizienzen von Ionen-Molekül-Reaktionen kann zunächst mithilfe der Teilchengrößen über den Stoßquerschnitt die Stoßrate bestimmt werden. Eine solche theoretische berechnete Stoßrate kann als Obergrenze für die Reaktionsgeschwindigkeit gesehen werden. Für sehr effizient ablaufende Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit dabei den Wert der Stoßrate erreichen. Der Stoßquerschnitt σ_{rs} kann in einer einfachen Näherung mithilfe der Hartekugel-Radien r_1 und r_2 für zwei unterschiedliche Teilchen über $\sigma_{rs} = \pi(r_1 + r_2)^2$ berechnet werden. Dabei werden jedoch zwischen den Teilchen wirkende Kräfte, insbesondere anziehende Kräfte, nicht berücksichtigt, welche besonders im Fall von Ionen-Molekül-Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sind. Ein Modell, welches hingegen die Wechselwirkung zwischen einem geladenen Teilchen und einem polarisierbaren Molekül beschreibt, wurde erstmalig im Jahr 1905 von Langevin [50] erstellt. Aufbauend auf diesem Modell fanden Vogt und Wannier 1954 die erste allgemeingültige Form für den Kollisionsquerschnitt [51]. Eine weitere Ausarbeitung des Langevin'schen Modells erfolgte letztlich durch Gioumoussis und Stevenson [52]. Das Modell beschreibt die Wechselwirkung einer Punktladung mit einem strukturlosen punktförmigen Neutralteilchen, wobei angenommen wird, dass beide Teilchen über keine innere Energie verfügen. In das zwischen den beiden Teilchen wirkende Potential $V(r)$ geht die Ladung des Ions q , die Polarisierbarkeit α des Neutralteilchens und der Abstand r der beiden Stoßpartner zueinander ein.

$$V(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{r^4} \quad (2.40)$$

Die relative Energie des Systems E_r setzt sich beim Abstand $r < \infty$ der Teilchen voneinander aus der Summe der momentanen kinetischen Energien $E_{\text{kin}}(r)$ und der potentiellen Energie $V(r)$ zusammen

$$E_r = \frac{1}{2} \mu v_{\text{rel}}^2 = E_{\text{kin}}(r) + V(r), \quad (2.41)$$

wobei μ die reduzierte Masse und v_{rel} die Relativgeschwindigkeit der Teilchen ist. Da das Ion bei der Annäherung an das Neutralteilchen eine rotationsartige Bewegung ausführt, ist die kinetische Energie aus zwei Komponenten zusammengesetzt, wie in Gleichung 2.42 aufgeführt ist.

$$E_{\text{kin}}(r) = E_{\text{rot}}(r) + E_{\text{trans}}(r) \quad (2.42)$$

$E_{\text{trans}}(r)$ beschreibt dabei die Translationsenergie entlang der Kollisionslinie und $E_{\text{rot}}(r)$ ist die Energie der relativen Rotation der Teilchen zueinander. Der Rotationsterm, auch Zentrifugalterm genannt, wird durch Gleichung 2.43 gegeben,

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{\mu v_{\text{rel}}^2 b^2}{2r^2} = \frac{E_{\text{r}} b^2}{r^2} \quad (2.43)$$

mit dem klassischen Drehimpuls $L = \mu v_{\text{rel}} b$ und dem Stoßparameter b , der den senkrechten Abstand des Ions von der Kollisionslinie beschreibt. Als effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ ergibt sich die Summe aus der potentiellen Energie $V(r)$ und dem Zentrifugalterm E_{rot} .

$$V_{\text{eff}} = -\frac{\alpha q^2}{2r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (2.44)$$

Aus den Gleichungen 2.41, 2.42 und 2.44 kann der folgende Ausdruck für E_{r} gefunden werden.

$$E_{\text{r}} = E_{\text{trans}}(r) + V_{\text{eff}}(r) \quad (2.45)$$

In der Abbildung 2.18 ist die Auftragung von V_{eff} gegen den Abstand r für eine konstante relative Energie E_{r} für verschiedene Werte des Stoßparameters b dargestellt. Für einen bestimmten Wert von b erreicht die Kurve in ihrem Maximum den Wert von E_{r} . Dieser charakteristische Wert wird kritischer Stoßparameter b_{c} genannt und beschreibt den Spezialfall, bei dem sich die beiden Teilchen annähern bis auf den kritischen Radius r_{c} und genau in dieser Entfernung umeinander rotieren. Starten die beiden Teilchen jedoch mit einem größeren Stoßparameter $b > b_{\text{c}}$, so verhindert die Zentrifugalbarriere eine

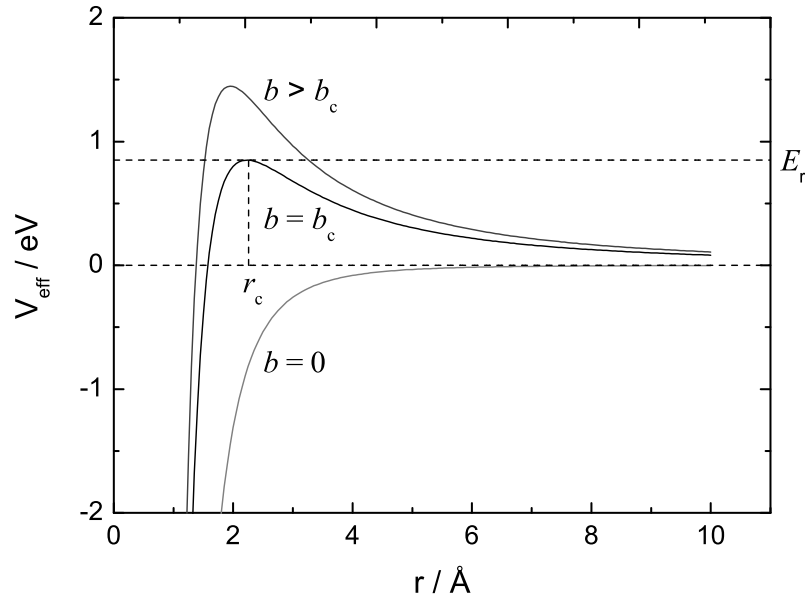


Abb. 2.18: Auftragung von V_{eff} für das Stoßsystem HBr^+ und CO_2 mit einer relativen Energie E_r von 0.85 eV.

Kollision. Für den Fall $b < b_c$ findet in jedem Fall ein Stoß statt, wobei hier für den Spezialfall $b = 0$ ausschließlich Anziehungskräfte für alle Abstände wirken [53].

Der kritische Stoßparameter b_c spannt eine Fläche nach Gleichung 2.46 auf, in der jedes darin befindliche Ion eingefangen wird. Für schnelle Reaktionen, bei denen jeder Stoß reaktiv stattfindet, drückt die Gleichung 2.46 den Wirkungsquerschnitt der Reaktion aus.

$$\sigma(r) = \pi b_c(r)^2 \quad (2.46)$$

Aus der Beziehung $E_r = E_{\text{eff}}$ für $r = r_c$ (siehe Abbildung 2.18) kann b_c als Funktion der relativen Energie E_r abgeleitet werden.

$$b_c = \left(\frac{2\alpha q^2}{E_r} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.47)$$

Die Abbildung 2.19 zeigt mögliche Flugbahnen eines Ions bei der Annäherung an ein Neutramolekül in Abhängigkeit von b .

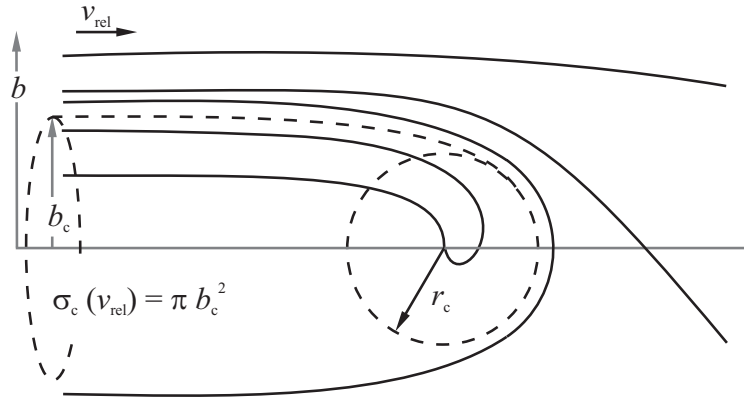


Abb. 2.19: Trajektorien als Funktion des Stoßparameters nach [52].

Des Weiteren ist der Radius r_c durch

$$r_c = \frac{b_c}{\sqrt{2}} \quad (2.48)$$

gegeben. Letztlich ist der Stoßquerschnitt

$$\sigma(v_{\text{rel}}) = \pi b_c(v_{\text{rel}})^2 = \pi q \left(\frac{2\alpha}{E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.49)$$

nun durch die relative Energie der Teilchen, sowie die Ionenladung und die Polarisierbarkeit des Neutralteilchens berechenbar. Oft wird σ mit tiefgestelltem Index als σ_L geschrieben, um den Querschnitt aus der Langevin-Theorie von anderen Theorien abzugrenzen, bei denen beispielsweise das Dipolmoment des Neutralteilchens [53–55] oder sogar des Ions berücksichtigt wird [56, 57].

Die Geschwindigkeitskonstante k berechnet sich im Allgemeinen über die Gleichung 2.50, in die die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit $f(v_{\text{rel}})$ eingeht.

$$k = \int_0^\infty \sigma(v_{\text{rel}}) v_{\text{rel}} f(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \quad (2.50)$$

In der Langevin-Theorie ist die Kollisionsrate k_L über den einfachen Zusammenhang

$$k_L = v_{\text{rel}} \sigma_L \quad (2.51)$$

gegeben, wobei k_L , wie in Gleichung 2.52 zu sehen ist, unabhängig von der relativen

Energie ist.

$$k_L = 2\pi q \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.52)$$

2.4 Das Massenschwerpunktsystem

Das Massenschwerpunktsystem, auch aus dem englischen Sprachgebrauch als center-of-mass-System (c.m.-System) bezeichnet, beschreibt einen Stoß zwischen zwei Teilchen als einen zentralen Stoß in einem System, das sich selbst mit der Geschwindigkeit $v_{\text{c.m.}}$ durch das Laborsystem bewegt. Da sich die Masse und der Impuls der Reaktionsteilnehmer in der Summe nicht ändert, steht einem Reaktionssystem nicht die gesamte im Laborsystem bestimmbare Energie E_{lab} zur Verfügung, sondern nur die c.m.-Energie $E_{\text{c.m.}}$ [58]. Da in dem hier verwendeten Experiment nur die Energien der Reaktionspartner im sogenannten Laborsystem zugänglich sind, wird eine Transformation vom Laborsystem in das c.m.-System notwendig. Die c.m.-Energie $E_{\text{c.m.}}$ entspricht der Summe der kinetischen Energien der Teilchen im Massenschwerpunktsystem (Gleichung 2.53).

$$E_{\text{c.m.}} = \frac{1}{2}m_1u_1^2 + \frac{1}{2}m_2u_2^2 \quad (2.53)$$

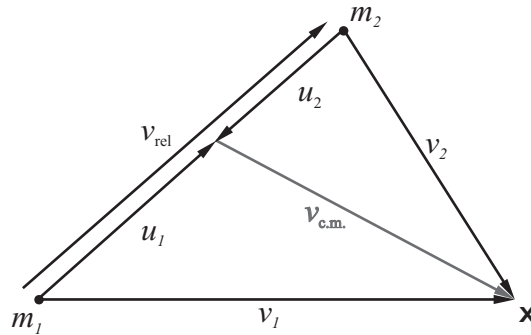


Abb. 2.20: Stoß zweier Teilchen mit den Massen m_1 und m_2 im Laborsystem und im c.m.-System.

Die Abbildung 2.20 zeigt den Stoß zweier Massen m_1 und m_2 , die mit den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 im Laborsystem am Ort x aufeinanderstoßen. Über die Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes $v_{\text{c.m.}}$ sind die Geschwindigkeiten der Teilchen im c.m.-System u_1 und u_2 zugänglich (Gleichung 2.54).

$$u_1 = v_1 - v_{\text{c.m.}} \quad (2.54)$$

$$u_2 = v_2 - v_{\text{c.m.}}$$

Aus den Differenzen der Geschwindigkeiten im jeweiligen System ergibt sich die Relativgeschwindigkeit v_{rel} in Gleichung 2.55.

$$v_{\text{rel}} = v_1 - v_2 = u_1 - u_2 \quad (2.55)$$

Im Laborsystem muss der Gesamtimpuls der beiden stoßenden Teilchen gleich dem Impuls des c.m.-Systems sein, wie in Gleichung 2.56 dargestellt ist

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = (m_1 + m_2) v_{\text{c.m.}} \quad (2.56)$$

und in Gleichung 2.57 umgeformt werden kann.

$$v_{\text{c.m.}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_2 \quad (2.57)$$

Aus den Gleichungen 2.54, 2.55 und 2.57 können dann die in Gleichung 2.58 dargestellten Beziehungen zwischen u und v_{rel} hergeleitet werden [59].

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_{\text{rel}} \\ u_2 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_{\text{rel}} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Mithilfe der Gleichungen 2.58 kann nun ein Ausdruck für die c.m.-Energie in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ der Teilchen aufgestellt werden [60].

$$E_{\text{c.m.}} = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} v_{\text{rel}} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} v_{\text{rel}} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu v_{\text{rel}}^2 \quad (2.59)$$

Für Experimente, bei denen der Reaktionspartner 2 als ruhend angenommen werden kann, ergibt sich durch $v_2 = 0$ die Vereinfachung $v_{\text{rel}} = v_1$. Durch Umstellen der Gleichung 2.59 kann die c.m.-Energie mit der Laborenergie $E_{\text{lab},1}$ der Teilchen 1 in Beziehung gesetzt werden.

$$E'_{\text{c.m.}} = \frac{1}{2} \frac{m_2}{m_1 + m_2} m_1 v_1^2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_{\text{lab},1} \quad (2.60)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden für die c.m.-Energie auch die Begriffe Stoß- oder Kollisionsenergie verwendet, wenn von der Energie gesprochen wird, mit der die Teilchen des Reaktionssystems im Massenschwerpunktsystem aufeinander stoßen.

3 Experimenteller Aufbau

Im Folgenden soll die Apparatur, an denen die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt werden. Des Weiteren sollen die Hintergründe von Apparaturmodifizierungen erläutert werden und es wird auf die Planung und Durchführung der Umbauten eingegangen. Zur Anfertigung maßstabsgerechter, dreidimensionaler Skizzen wurde das Programm AutoCAD der Firma Autodesk verwendet. Mithilfe des Programms SIMION 7.0 der Firma Scientific Instrument Services wurden Ionentrajektorien in Elektrodenanordnungen simuliert. Mit beiden Programmen wurden während der Planungen zur Apparaturmodifizierung die optimalen Geometrien und Beschaltungsbereiche der Bauteile gesucht. An geeigneter Stelle sind Abbildungen, die mit diesen Programmen erstellt wurden, zur Untermauerung des Textes beigelegt.

In Abbildung 3.1 ist zunächst der allgemeine experimentelle Grundaufbau dargestellt, der ein durchstimmbares Lasersystem und eine Hochvakuumapparatur enthält.

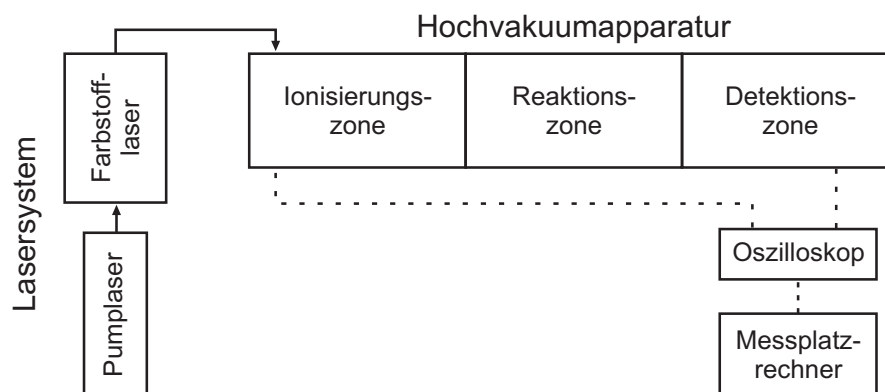


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des Experimentes; durchgezogene Linien stellen den Weg der elektromagnetischen Strahlung dar; gestrichelte Linien stehen für Datenleitungen

3.1 Das Lasersystem

Für die Experimente dieser Arbeit wurde zur Erzeugung von Molekülionen ein Farbstofflaser eingesetzt. Das anfängliche Lasersystem, bestehend aus einem Excimer-Gaslaser (Firma: Lambda Physik, Typ: LPX 120i) und einem Farbstofflaser (Firma: Lambda Physik, Typ: Scanmate 2EC), wurde durch ein Lasersystem, bestehend aus einem Nd:YAG-Pumplaser (Firma: Continuum, Typ: SureliteI) und einem Farbstofflaser (Firma: Radiant Dyes, Typ: NarrowScan), ersetzt, um höhere Laserpulsenergien zu erreichen. Durch höhere Pulsenergien konnten somit Ionen mit höheren mittleren Rotationsenergien präpariert werden, für deren Erzeugung, wie in der Abbildung 2.2 zu sehen ist, auf höheren Pumplinien mit geringer Ionenintensität gearbeitet werden musste.

3.1.1 Der Nd:YAG Laser

Der Nd:YAG-Laser gehört zur Klasse der Feststofflaser und wurde erstmals 1964 von Geusic *et al.* [61] realisiert. Als Laserübergang wird der ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ Übergang des Nd^{3+} -Ions in einer Matrix aus Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) der Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ genutzt. Die dabei emittierte Strahlung besitzt eine Wellenlänge von 1064.8 nm [34]. Zur Erzeugung der Besetzungsinversion des Vier-Niveau-Lasers wird eine Blitzlampe verwendet. Der hier eingesetzte Nd:YAG-Laser wird mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pockelszelle als Güteschalter (Q-switch) betrieben. Es wird die frequenzverdreifachte Wellenlänge von 355 nm (3. Harmonische) verwendet, wobei Laserpulsenergien von ca. 100 mJ bereitgestellt werden.

3.1.2 Der Farbstofflaser

Der Farbstofflaser nutzt die breite Fluoreszenzbande, die Moleküle, wie z.B. das Rhodamin B oder auch Coumarin 153, emittieren, um monochromatische, intensive Strahlung zu erzeugen, die über einen bestimmten Wellenlängenbereich variiert werden kann. Man spricht hierbei auch von einem durchstimmbaren Laser.

Mithilfe eines Pumplasers findet ausgehend von thermisch besetzten rovibronischen Zuständen im S_0 -Grundzustand ein Übergang in schwingungsangeregte Niveaus des S_1 -Zustands statt, was in der in Abbildung 3.2(a) als Prozess 1 gekennzeichnet ist.

Nach einer strahlungslosen Schwingungsrelaxation in den $S_1(v=0)$ -Zustand (Prozess 3) findet der strahlende Übergang, der Fluoreszenz genannt wird, in schwingungsangeregte Niveaus des Grundzustandes statt (Prozess 5). Da wiederum eine strahlungslose Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von S_0 stattfindet (Prozess 6), wird das untere Niveau des Laserübergangs sehr schnell depopuliert, wodurch eine effektive Besetzungsinversion in einem Vier-Niveau-System erzeugt werden kann [62].

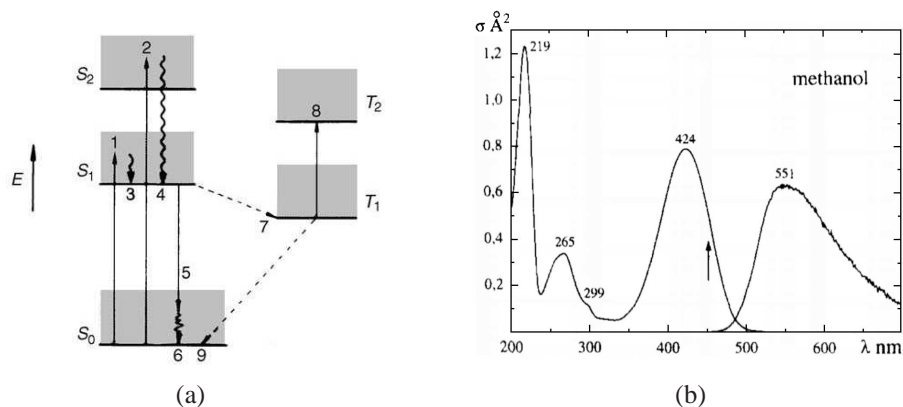


Abb. 3.2: (a) Energiediagramm mit möglichen strahlenden und strahlungslosen Prozessen in einem Farbstoffmolekül aus [34]. (b) Absorptions- und Emissionsspektrum des Farbstoffs Coumarin 153 aus [63]. Der senkrechte Pfeil markiert die Anregungswellenlänge.

Da das Farbstoffmolekül in einer Lösung vorliegt, überlappen die einzelnen Fluoreszenzlinien auf Grund der stoßverbreiterten Schwingungs- und Rotationszustände. Das Fluoreszenzspektrum erscheint als breite Bande, wie in Abbildung 3.2(b) zu sehen ist. Eine weitere charakteristische Eigenschaft, die ein organisches Molekül als Laserfarbstoff qualifiziert, ist in nicht übereinander liegenden Maxima der Absorption und der Fluoreszenz zu sehen, wodurch eine Reabsorption vermieden wird.

In dem verwendeten Farbstofflaser wird der eingestrahlte Laserstrahl des Nd:YAG-Pumplasers über die Pumplaseroptik auf Quarzglasküvetten geleitet (siehe Abbildung 3.3). Zunächst passiert der Pumpstrahl den Strahlenteiler 1, durch den 10% der Laserintensität ausgekoppelt werden. Der ausgekoppelte Strahl trifft auf die Oszillatorküvette (VK), nachdem er mithilfe der Aufweitungslinse 1 verbreitert und durch die Zylinderlinse 1 auf einen waagerechten fadenförmigen Fokus gebracht wurde. In der Küvette findet die Absorption des Pumplaserlichtes und die Emission von Fluoreszenzlicht in der Farbstofflösung statt. Da diese Prozesse innerhalb des Resonators stattfinden, wird

die induzierte Emission über die Laserschwelle verstärkt. Der hier verwendete Laser verfügt über einen Resonator in der Grazing Incidence Anordnung, zu dessen Komponenten ein Auskoppelspiegel auf der einen Seite der Küvette und ein Strahlaufweiter, ein Grazing Incidence Gitter und zur Wellenlängenauswahl ein Littrow Gitter auf der anderen Seite der Küvette gehören. Nachdem, bestimmt durch die motorgesteuerte Position des Littrow Gitters, eine Wellenlänge aus dem Emissionsspektrum des Farbstoffes verstärkt wurde, verlässt ein Teil der Strahlung den Resonator über den Auskoppelspiegel. Dieser Strahl wird mithilfe des Umlenkprismas oberhalb des Oszillatorstrahls zurück zur Küvette geleitet. Der Pumplaserstrahl hinter dem Strahlenteiler 1 wird über zwei Spiegel auf den Strahlenteiler 2 gelenkt, wobei wiederum 10% der Pumplaserintensität ausgekoppelt werden. Danach passiert der Laserstrahl die Aufweitungslinse 1 und die Zylinderlinse 2 und trifft anschließend in der Küvette mit dem ausgekoppelten Oszillatorstrahl zusammen. An dieser Stelle findet die Vorverstärkung statt, sodass die Oszillatorküvette gleichzeitig als Vorverstärkerküvette (VK) verwendet wird. In der Hauptverstärkerküvette (HK) treffen dann der vorverstärkte Laserstrahl und der verbliebene Teil des Pumplaserstrahls zusammen und bilden die resultierende Farbstofflaserstrahlung bei der ausgewählten Wellenlänge. Um eine lokale Erhitzung und die Zersetzung der Farbstoffmoleküle zu verhindern, wird die Lösung des Farbstoffs in einem organischen Lösungsmittel in jeweils einem Kreislauf durch die beiden Küvetten gepumpt. Es ist weiterhin darauf zu achten, dass der Fokus der Pumplaserstrahlen nicht direkt in der Grenzfläche zwischen Glas und Farbstofflösung liegt, da es sonst zu Ablagerungen und starken lokalen Erwärmungen bis hin zur Beschädigung der Küvetten kommen kann.

Im Anschluss an die Hauptverstärkerküvette passiert der Laserstrahl einen nichtlinearen Kristall, der zur Frequenzverdopplung eingesetzt wird. In dieser Arbeit wurde ein β -Bariumborat-Kristall (β -BaB₂O₄ oder kurz BBO) verwendet, der beispielsweise für die mithilfe von Coumarin 153 erzeugte fundamentale Wellenlänge von 540 nm höherenergetische Strahlung der zweiten harmonischen Wellenlänge von 270 nm liefert. Da die Effizienz der Verdopplung wellenlängen- und winkelabhängig ist, ist die BBO-Position mit einem Schrittmotor einstellbar. Hinter dem BBO-Kristall und dem Kompensator liegen die Strahlungen der beiden Wellenlängen örtlich übereinander. In einer Anordnung von vier Pellin-Broca-Prismen wird der Strahlversatz zwischen den beiden Strahlungen,

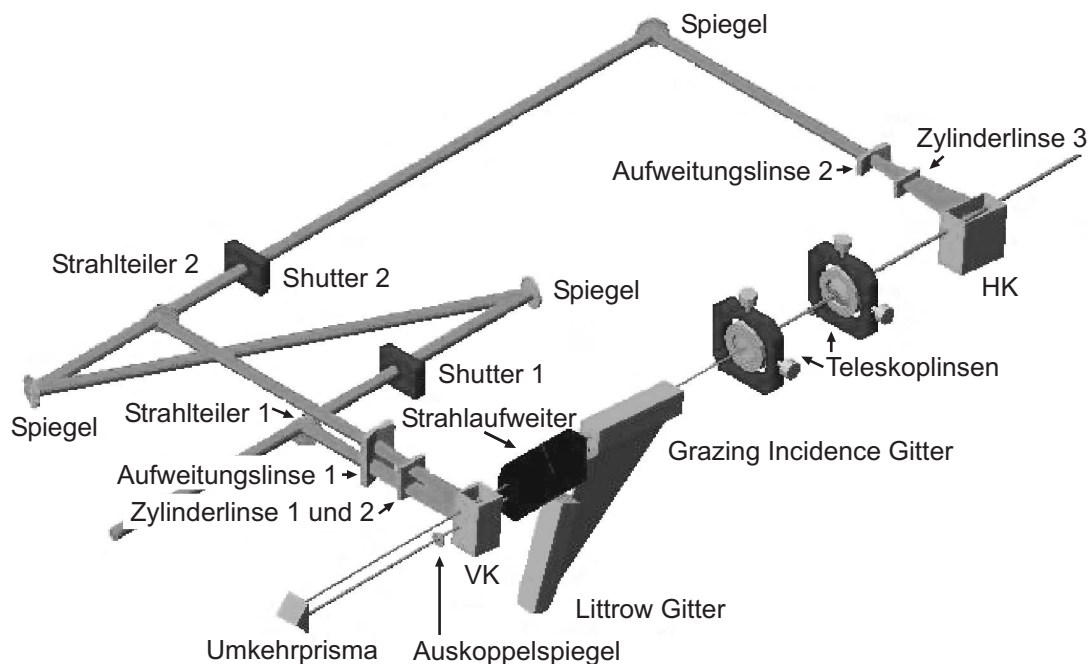


Abb. 3.3: Skizze der Anordnung der Farbstofflaserkomponenten und Strahlengänge des Pump- und Farbstofflasers. (VK - Vorverstärkerküvette; HK - Hauptverstärkerküvette) Im Gegensatz zur Abbildung ist der Resonator des hier verwendeten Farbstofflasers in der Waagerechten angeordnet, nach [64].

der im ersten Prisma erzeugt wird, ausgenutzt, um die fundamentale Wellenlänge auf einer Blende abzutrennen. Die drei folgenden Prismen dienen dazu, den Laserstrahl der zweiten harmonischen Wellenlänge wieder auf seinen ursprünglichen Weg zu bringen. Die beschriebene Anordnung wird auch als Prismenseparator bezeichnet.

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind einige Angaben zum verwendeten Farbstoff zusammengefasst. Zur Erhöhung der Lebensdauer der Farbstofflösung wurde 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO) in einem stöchiometrischen Verhältnis zu Coumarin 153 von 1:1 eingesetzt [65].

Tabelle 3.1: Charakteristische Daten des Farbstoffs Coumarin 153 unter Verwendung eines Nd:YAG-Pumplasers mit einer Wellenlänge von 355 nm [66].

Farbstoff	Maximum / nm	Bereich / nm	Lösungs- mittel	Konzentration VK / g/l	Konzentration HK / g/l
Coumarin 153	540	516 - 575	Ethanol	2.36	0.79

3.1.3 Messung der Pulsenergie der Laserstrahlung

Mithilfe eines pyroelektrischen Joulemeters kann die Pulsenergie der verwendeten Laserstrahlung bestimmt werden. In diesem Experiment wurde ein Detektor der Firma Gentec mit der Bezeichnung QE4SP-S-MT-DO verwendet, der zusammen mit einem Oszilloskop betrieben werden kann. Die Abbildung 3.4 zeigt den Spannungsverlauf in einem pyroelek-

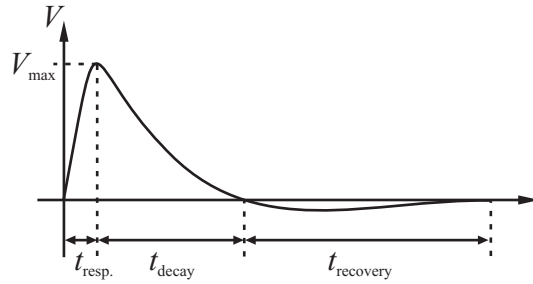


Abb. 3.4: Spannungsverlauf in einem pyroelektrischen Detektor nach dem Auftreffen eines Laserpulses auf der Detektoroberfläche (Gentec EO-Energiedetektor) nach [67]

trischen Detektor, nachdem ein Laserpuls auf die Oberfläche des Detektors aufgestrahlt wurde. Die dabei nach der Anstiegszeit t_{resp} erreichte maximale Spannung V_{\max} kann dazu verwendet werden, die Energie des Laserpulses E_{Laser} nach Gleichung 3.1 zu berechnen.

$$E_{\text{Laser}}[\mu\text{J}] = \frac{U_{\text{Laser}}}{244.3 \frac{\text{V}}{\text{J}}} \cdot S \cdot 10^6 \quad (3.1)$$

Die Gleichung liefert die Pulsenergie in μJ und gilt zunächst ohne Berücksichtigung eines Wellenlängenfaktors S nur für 1064 nm. Wird mit Strahlung anderer Wellenlänge gearbeitet, muss mit S multipliziert werden. Für die in diesem Experiment verwendete Strahlung wurde der Faktor $S(266 \text{ nm}) = 0.7$ verwendet. Eine weitere Fähigkeit dieses Detektors ist die schnelle Zeitspanne $t_{\text{decay}} + t_{\text{recovery}}$, nach der der nachfolgende Laserpuls getrennt vom vorhergehenden dargestellt werden kann. Aufgrund dessen und der schnellen Anstiegszeit t_{resp} kann das vom Detektor erzeugte Spannungssignal als Triggerpuls in einem 10 Hz-Experiment genutzt werden.

3.2 Die Hochvakuumapparatur

Die Reaktion von zustandsselektiv erzeugten Ionen erfordert eine Umgebung, in der keine Thermalisierung, also Energieumverteilung, durch unerwünschte Stöße der Ionen zustande kommt. Solche Bedingungen können in einer Hochvakuumapparatur, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, geschaffen werden.

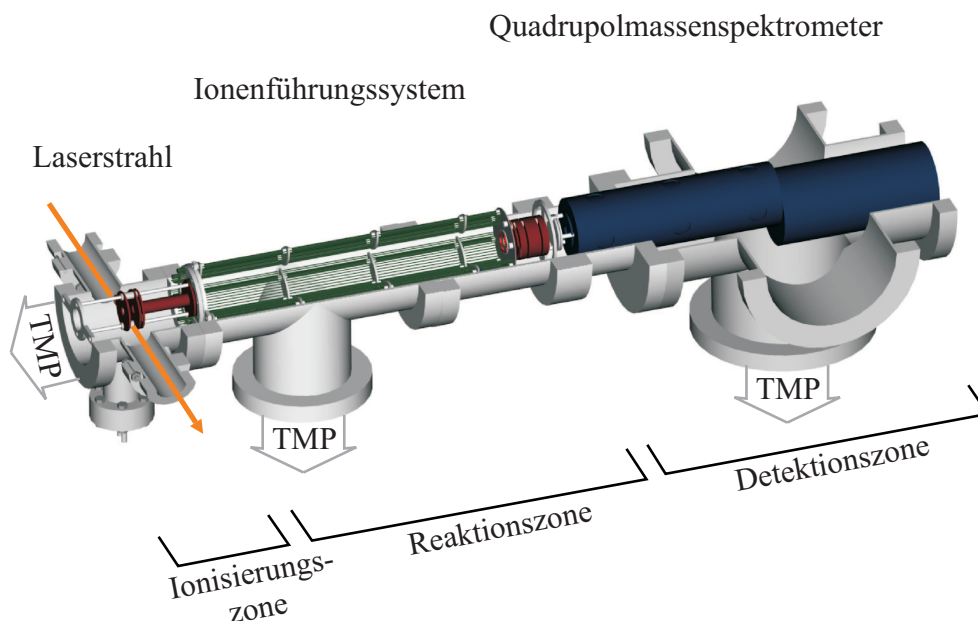


Abb. 3.5: Darstellung der Vakuumapparatur nach [27]

Die obige Abbildung zeigt die Hochvakuumapparatur, welche bis Juli 2008 in Betrieb war. Die darin abgebildeten Kammern und deren im Folgenden beschriebene Funktionen sind aber für alle Entwicklungsstufen der Apparatur zutreffend.

- In der Ionisierungszone erfolgt zunächst die Ionenerzeugung aus dem effusiv eingelassenen Neutralgas. Im Anschluss daran werden die Ionen auf die gewünschte kinetische Energie beschleunigt. Zu diesem Zweck befindet sich in der Ionisierungszone ein Linsensystem, durch welches ein homogenes elektrisches Feld, auch Zugfeld genannt, erzeugt wird. Des Weiteren verfügt die Ionisierungskammer über eine Ionenoptik, die zur Überführung der Ionen in die Reaktionskammer benötigt wird.
- In der Reaktionskammer treffen die Ionen auf effusiv eingelassene Neutralmoleküle, wodurch die Reaktion ermöglicht wird. Da die Ionen in der

Reaktionskammer neben der durch das Zugfeld erlangten axialen Energiekomponente auch über transversale Energieanteile verfügen, ist der Einsatz eines Ionenführungssystems erforderlich. Eine weitere Notwendigkeit für die Führung der Ionen ergibt sich daraus, dass die Produktionen ohne Vorzugsrichtung entstehen und nur mithilfe eines Führungsfeldes in die Detektionseinheit transferiert werden können.

- In der Detektionskammer können mittels eines Quadrupolmassenfilters Ionen unterschiedlicher Masse einem Channeltrondetektor zugeführt werden. Dadurch können die einzelnen Teilnehmer der untersuchten Reaktionen getrennt von einander analysiert werden.

Die in Abbildung 3.5 gezeigte Vakuumapparatur ist ausführlich in [27] vorgestellt, soll hier aber zum besseren Vergleich der veränderten Apparaturkomponenten kurz beschrieben werden. Aufgebaut von Waiczies [68] und von Athenstädt modifiziert, weist die Apparatur zunächst das in 3.6 gezeigte Linsensystem auf. Die Linsen L1

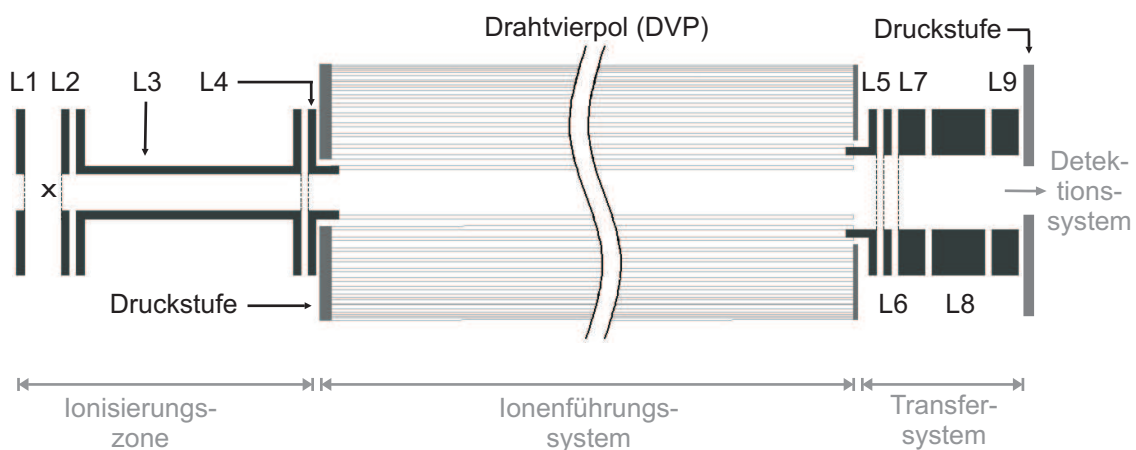


Abb. 3.6: Elektrostatisches Linsensystem der Apparatur vor der Modifizierung, nach [27].

und L2 erzeugen dabei das Zugfeld, in dem die am Ort \times entstehenden Ionen beschleunigt werden. Mittels eines 3 cm langen Flugrohres werden Ionen mit sehr starker transversaler Geschwindigkeitskomponente beim Transfer in das Ionenführungssystem, bestehend aus einem Drahtvierpol, abgeschnitten. Der Drahtvierpol bildet gleichzeitig

die Reaktionszone, in der die zustandsselektiven Ionen mit effusiv eingelassenen Neutralmolekülen stoßen und reagieren können. Am Ende des Drahtvierpols schließt sich ein Transfersystem, bestehend aus den Retarding Field Linsen (L5, L6 und L7) und einer Einzellinse (L7, L8 und L9), an. Diese Linsen befinden sich in der gleichen Vakuumkammer wie der DVP und werden damit von einer gemeinsamen Turbomolekularpumpe evakuiert. Reaktionen im Transfersystem sind unerwünscht, da die Ionen in diesem Bereich in ihrer kinetischen Energie verändert werden. Da die Druckstufe zur benachbarten Detektionskammer aber erst hinter dem Transfersystem platziert ist, sind reaktive Stöße in diesem Bereich nicht auszuschließen.

In den folgenden Abschnitten sollen die Komponenten der Hochvakuumapparatur, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, ausführlich hinsichtlich ihrer Konstruktion und Funktion beschrieben werden. An geeigneter Stelle werden dabei Vergleiche zur Apparatur vor der Modifizierung angestellt.

3.2.1 Die Ionenoptik

Die Ionenoptik der modifizierten Apparatur ist in Abbildung 3.7 maßstabsgerecht in zweidimensionaler Weise dargestellt. Es kann hierbei eine Einteilung in die Ionisierungszone, das Ionenführungssystem und das Transfersystem vorgenommen werden. Daran an schließt sich das nicht dargestellte kommerzielle Detektionssystem.

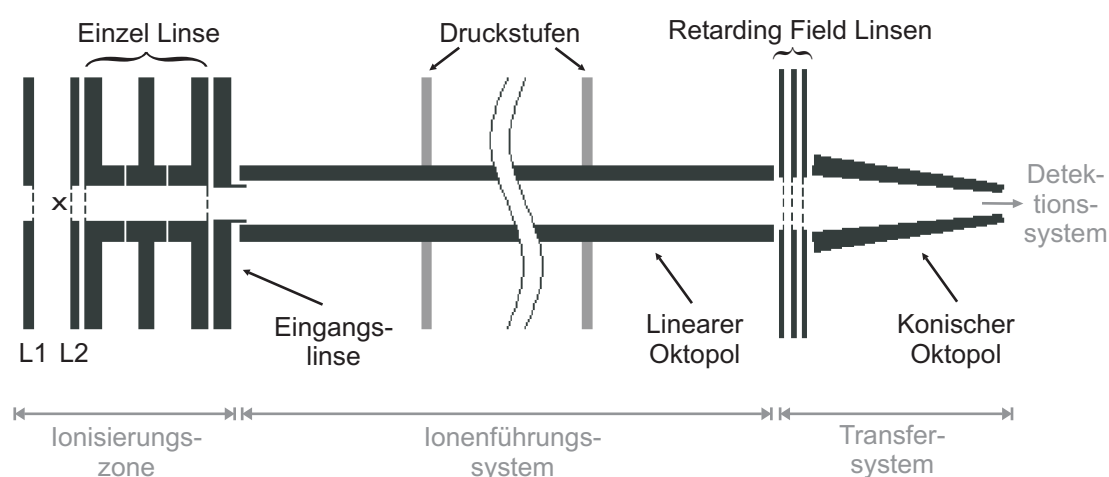


Abb. 3.7: 2D-Skizze der Ionenoptik der modifizierten Apparatur mit einer Einteilung der Komponenten nach ihrer Funktion.

3.2.1.1 Die Ionisierungszone

Durch die Photoionisation der sich in der Ionisierungszone ungerichtet bewegenden Gasteilchen entstehen die Molekülionen nicht mit einer Vorzugsrichtung, sondern mit einer radialen Verteilung der kinetischen Energie im Raum. Durch die anschließende Beschleunigung der Ionen in einem Zugfeld wird eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der positiven Apparaturachse (z-Achse) erzeugt, wobei aber die willkürliche Verteilung von Geschwindigkeitskomponenten in der x- und y-Achse bestehen bleibt.

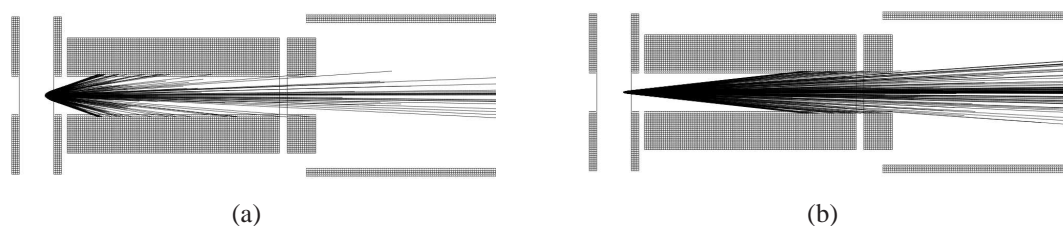


Abb. 3.8: Simulierte Flugbahnen von jeweils 400 Ionen der Masse $81\,u$ in der Ionisierungszone des alten experimentellen Aufbaus. Die kinetische Energie der Ionen betrug (a) $0.3\,\text{eV}$ und (b) $3\,\text{eV}$ und die Linsen L3 und L4 lagen auf einem Potential von $0\,\text{V}$. (Es lag kein rf-Führungsfeld an.)

In der Abbildung 3.8 ist für die Ionisierungszone des alten Aufbaus anhand einer Simulation mit dem Programm SIMION gezeigt, mit welchen Trajektorien Ionen mit zwei unterschiedlichen kinetischen Energien in die Reaktionszone gelangen. Dabei werden einfach geladene Ionen mit einer Masse von $81\,u$ ($u = \text{atomare Masseneinheit}$) an einem Punkt innerhalb des homogenen elektrischen Feldes zwischen den Linsen L1 und L2 mit einem zufälligen Winkel im Raum erzeugt, wodurch die Photoionisation unter tatsächlichen experimentellen Bedingungen imitiert werden soll. Wie die simulierten Flugbahnen zeigen, wird beim Transfer durch das Flugrohr (Linse L3 in Abbildung 3.6) ein Teil der Ionen mit senkrechter Geschwindigkeitskomponente abgeschnitten und die Ionen betreten den Ion Guide mit einem maximalen Winkel von 5° . Dadurch wird auch die maximale Transversalenergie begrenzt, die bei der Wahl der Betriebsparameter des Ionenführungssystems beachtet werden muss. Die Anzahl der Ionen, die bei diesem Aufbau verloren gehen ist nun aber abhängig von der kinetischen Energie, sodass bei gleicher Anzahl an entstehenden Ionen wesentlich weniger langsame als schnelle Ionen, bezogen auf die Geschwindigkeit in der Apparaturachse, die Reaktionszone

erreichen. In der Laborpraxis bedeutet dies, dass bei Experimenten mit kleineren kinetischen Energien entweder die Laserpulsenergie oder der Neutralgasdruck in der Ionisierungszone erhöht werden muss. Dadurch entstehen insgesamt mehr Ionen, wodurch auch der Anteil der Ionen ansteigt, die die Reaktionszone erreichen können. Werden jedoch sehr viele geladene Teilchen am Ionisierungspunkt erzeugt, erhält die Coulombabstoßung einen nicht mehr vernachlässigbaren Einfluss auf die kinetische Energie, wie Athenstädt in [27] zeigte. Somit wird für kleine kinetische Energien eine Grenze erreicht, ab der Untersuchungen unter ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnissen und ohne den Einfluss durch Coulombabstoßungen nicht mehr durchführbar sind. Eine Erhöhung der transferierten Ionenanzahl durch Anlegen eines fokussierenden Feldes an die Linsen L3 oder L4 in Abbildung 3.6 wäre möglich, birgt aber die Gefahr einer Verfälschung der Messbedingungen. Die in der Linse L3 unerwünscht stattfindenden Reaktionen mit Neutralgasmolekülen, die aus der Reaktionszone herausdiffundierenden, würde dann zusätzlich unter nicht definierten energetischen Bedingungen ablaufen.

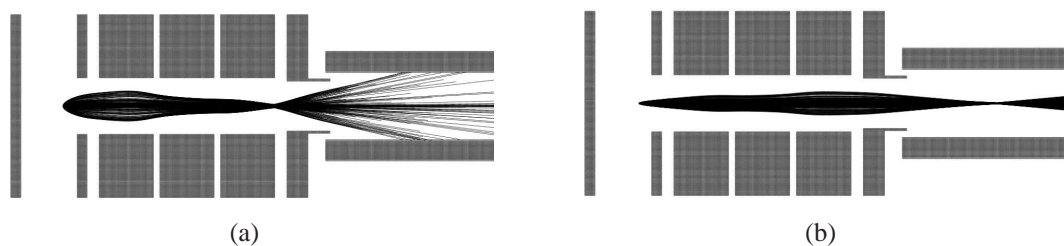


Abb. 3.9: Simulierte Flugbahnen von jeweils 400 Ionen der Masse 81 u in der Ionisierungszone des modifizierten Aufbaus. Die kinetische Energie der Ionen betrug (a) 0.3 eV und (b) 3 eV .

Im modifizierten Aufbau dieser Arbeit bietet der Einsatz einer Einzellinse [69] zwischen Zugfeld und Reaktionszone die Möglichkeit, den erzeugten Ionenstrahl zu formen und zu fokussieren, um die Ionen mit Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Apparaturachse in die Reaktionszone zu geleiten. In Abbildung 3.9 ist das Ergebnis einer Simulation gezeigt, bei der die Ionen auf die gleiche Art wie oben beschrieben erzeugt wurden. Durch geeignete Einstellungen der Einzellinse können alle 400 simulierten Ionen mit sowohl einer kinetischen Energie von 0.3 eV als auch 3 eV den Eingang in ein sich anschließendes Oktopol-Ionenführungssystem finden. Da die Eduktionen beim Transfer durch die Einzellinse keine Veränderung in ihrer kinetischen Energie erfahren dürfen, müssen die Ionen

gleichermaßen beschleunigt wie auch wieder abgebremst werden. Um dies zu gewährleisten, werden die erste und die dritte Linse der Einzellinse jeweils gleich beschaltet.

3.2.1.2 Das Ionenführungssystem - Der lineare Oktopol

Das Ionenführungssystem der modifizierten Apparatur besteht aus einem Oktopol, der über Elektroden mit je vier Stäben ($n = 4$) verfügt, an welche ein elektrisches Wechselfeld im Radiofrequenzbereich (rf) angelegt wird. Um diesen Oktopol von einem zweiten im Aufbau vorkommenden Oktopol mit konischer Bauart zu unterscheiden, wird hier von einem linearen Oktopol gesprochen. Die Stäbe des linearen Oktopols besitzen einen Durchmesser d von 4 mm und sind auf einem inneren Radius r_0 von 6 mm angeordnet. Dadurch wird die in Gleichung 3.2 gegebene ideale Beziehung von d zu r_0 [46] erfüllt.

$$r_0 = (n - 1) \frac{d}{2} \quad (3.2)$$

Als Material wurden Edelstahlrundstangen (DIN 671/h9) der Firma Gemmel Metalle verwendet, welche von der hauseigenen Feinmechanikwerkstatt auf die eingesetzte Länge von 35 cm zugeschnitten wurden. Zur Aufhängung der Oktopolstäbe wurde an beiden Enden des Oktopols je ein Messinghohlzylinder eingesetzt, in denen sich zur elektrischen Isolierung faserverstärktes Teflon mit Aussparungen für die Oktopolstäbe befindet (siehe Abbildung 3.10). Die mechanische Fixierung der Stangen wurde durch eingeschraubte Gewindestangen gewährleistet, die an einem auf dem Messingzylinder aufgesetzten Teflonmantel fixiert sind. Die beiden Messingzylinder sind wiederum auf Halterungsstangen befestigt, die an zwei zueinander parallelen Seiten eines Vier-Wege-Vakuumkreuzes verschraubt sind. An diesen Halterungen sind weiterhin die Linsen der Ionisierungszone am vorderen Ende und die Komponenten des Transfersystems am hinteren Ende des Oktopols angebracht. Dadurch wird zum einen eine hohe Stabilität der verbundenen Bauteile erreicht und zum anderen gewährleistet, dass sich alle Komponenten der Ionenoptik auf einer Achse befinden. Über die Gewindestangen der Oktopolhalterung, die der Ionisierungszone zugewandt ist, wird außerdem die elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Stäben der Elektroden und der Spannungsversorgung hergestellt.

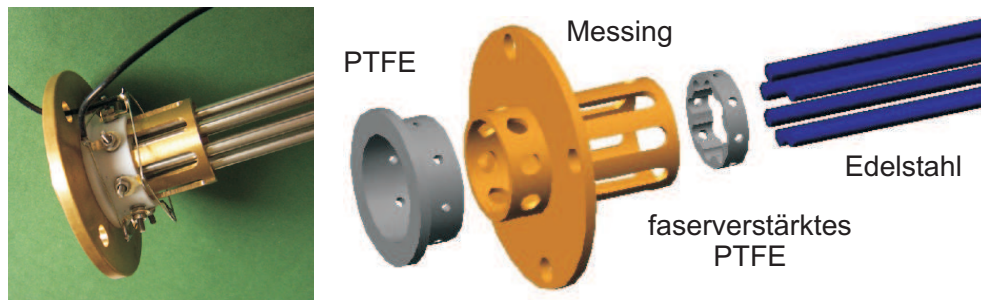


Abb. 3.10: Fotografie einer Oktopolaufhängung mit den elektrischen Verbindungen der Stäbe der beiden Elektroden und 3D-Zeichnung der einzelnen Elemente einer Oktopolaufhängung mit Angabe der verwendeten Materialien.

Bei der Planung der Ausmaße des Oktopols wurde zum einen berücksichtigt, dass erst ab einem Stabdurchmesser von 4 mm ein Gewinde in die Metallstangen geschnitten werden kann. Bei Oktopolen mit einem kleineren Stabdurchmesser kann die Aufhängung der Stangen in präzisen Bohrungen eines Keramikringes erfolgen, wie es in [70] beschrieben ist. Bei dieser Art der Befestigung reicht jedoch immer ein Teil der Keramik in den Innenbereich des Oktopols und damit auch in das Führungsfeld. Besonders für den Einsatz als Reaktionszone verbirgt sich darin die Gefahr, dass Ionen am Ausgang diskriminiert werden. Als weiterer Punkt floss in die Planung das Bestreben ein, eine Ionenoptik mit großen Unterschieden zwischen den Innendurchmessern der einzelnen Komponenten zu verhindern. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, müssen Ionen auf dem Weg durch die Apparatur an keiner Stelle in einen Bereich mit sprunghaft verkleinertem Durchmesser gebracht werden.

Um die elektrischen Zuleitungen zwischen der Spannungsversorgung und den elektrischen Anschlüssen so kurz wie möglich zu gestalten, ist zum einen die Halterung mit den elektrischen Anschlüssen dicht unterhalb der Vakuumdurchführungen angeordnet. In Abbildung 3.11(a) kennzeichnet der rote Doppelpfeil diesen Abstand. Des Weiteren ist die Spannungsversorgung in einem Gehäuse direkt oberhalb der Vakuumdurchführung angebracht. Abbildung 3.11(b) zeigt die zuleitenden BNC-Kabel, deren Länge nur ca. 12 cm betragen muss.

Ausgehend von Gleichung 2.30 und dem maximalen Adiabazitätsparameter für die Führung zweier Massen η'_{\max} kann die minimal erforderliche Frequenz für den linearen Oktopol für die Edukte und Produkte einer bestimmten Reaktion berechnet werden.

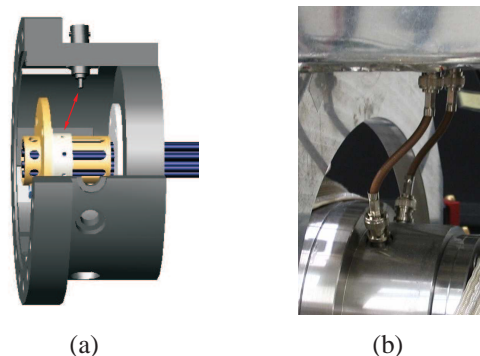


Abb. 3.11: 3D-Zeichnung der Anordnung der elektrischen Anschlüsse und der BNC-Vakuumdurchführung innerhalb der Hochvakuumapparatur (a) und Fotografie der elektrischen Verbindung zwischen der BNC-Vakuumdurchführung und der Anpassschaltung (b).

Für das in dieser Arbeit beschriebene Reaktionssystem ergibt sich unter Berücksichtigung der beiden Massen 45 und 81 u eine Minimalfrequenz von 1.515 MHz, wenn eine maximale Transversalenergie von 0.5 eV angenommen wird. In Abschnitt 2.2.2 wurde weiterhin gezeigt, dass eine Erhöhung der Frequenz den rf-Amplitudenbereich vergrößert, in dem die beiden Ionen stabil und adiabtisch geführt werden können. Zudem soll das in dieser Arbeit aufgebaute Ionenführungssystem auch zur Untersuchung weiterer Reaktionssysteme eingesetzt werden können, wodurch die Berücksichtigung eines größeren Massenbereiches notwendig wird. Ausgehend von den thermochemischen Eigenschaften weiterer Reaktionen muss außerdem eine größere maximale Transversalenergie der Produkte mit eingeplant werden. Für einen Massenbereich von 20 bis 140 u und einer Transversalenergie von 1.5 eV wird dann eine Minimalfrequenz von 4.935 MHz ermittelt. Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine Arbeitsfrequenz von 10 MHz angestrebt. Für die beiden gleichzeitig zu führenden Ionen HBr^+ und HOCO^+ kann für diese Frequenz ein rf-Spannungsbereich von ca. 250 V ($V_{0,\min}(m = 81u)$) bis 7000 V ($V_{0,\max}(m = 45u)$) berechnet werden.

Um den abgeschätzten rf-Spannungsbereich bei einer festgelegten Frequenz von 10 MHz zu prüfen, wurden Trajektorien des Eduktions HBr^+ innerhalb des linearen Oktopols simuliert. Um die zeitabhängige rf-Spannung zu berücksichtigen wurde das in [27] gezeigte Benutzerprogramm verwendet, welches bei jedem Zeitschritt von dem Programm SIMION [71] aufgerufen wird. Dabei starteten die Ionen mit einer zufälligen Winkelverteilung im homogenen Zugfeld zwischen den Linsen L1 und L2, wurden in

Richtung des linearen Oktopols beschleunigt und von der Einzellinse fokussiert.

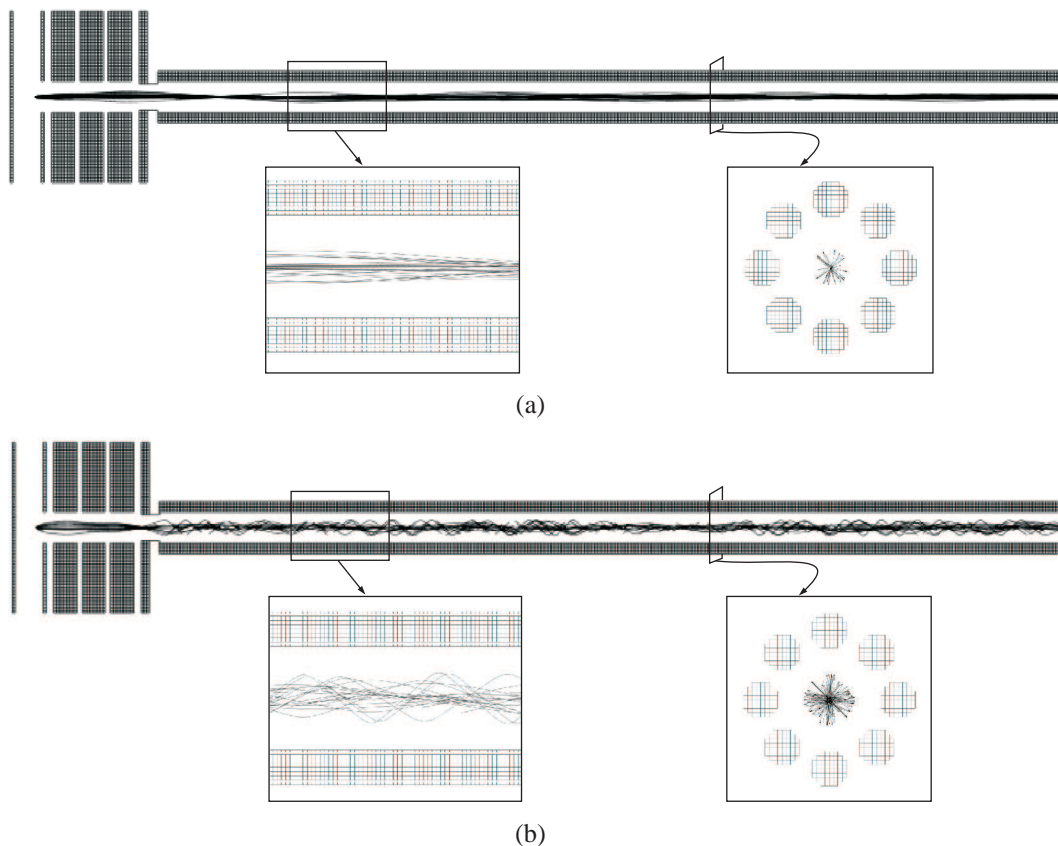


Abb. 3.12: Ionentrajektorien von 25 HBr^+ -Ionen, die wie in Abbildung 3.9 in der Ionisierungszone auf (a) 3 eV und (b) 0.3 eV kinetische Energie im Laborsystem beschleunigt und in den linearen Oktopol fokussiert werden. Dort werden die Ionen bei einer rf-Amplitude V_0 von 500 V und einer Frequenz von 10 MHz geführt. Die Einzellinse ist mit -1.5/-15/-1.5 V beschaltet. Der Pole Bias des linearen Oktopols und die Spannung der Oktopoleingangslinse liegen bei 0 V.

Die Abbildungen 3.12(a) und 3.12(b) zeigen die Trajektorien von HBr^+ -Ionen der Masse 81 u im linearen Oktopol, die in der Ionisierungszone mit 3 eV bzw. 0.3 eV gebildet werden und über die Einzellinse in den Oktopoleingang fokussiert werden. Sichtbar wird hier, dass eine vollständige Führung aller Ionen mithilfe einer rf-Amplitude V_0 von 500 V bei einer rf-Frequenz von 10 MHz möglich ist. Die Simulation ergibt weiterhin, dass sich die Ionen mit einer Laborenergie von 3 eV auf Flugbahnen mit einem maximalen Radius von 2.1 mm und die Ionen mit einer Laborenergie von 0.3 eV auf Trajektorien mit Maximalradien von 2.9 mm durch den linearen Oktopol bewegen.

Um nun die Trajektorien der Produkte zu beschreiben, muss bedacht werden, dass auch auf den äußeren Flugbahnen reaktive Stöße stattfinden können. In der folgenden

Simulation sind die Trajektorien von HOCO^+ -Ionen der Masse 45 u gezeigt, die zu Beginn der Reaktionszone auf einem Radius von 4 mm mit einer zufälligen Winkelverteilung und einer Transversalenergie von 0.5 eV gebildet werden. Die Abbildung 3.13 zeigt, dass alle Produkte bei einer rf-Amplitude V_0 von 500 V und einer Frequenz von 10 MHz zum Ausgang des linearen Oktopols geführt werden können. Zur besseren

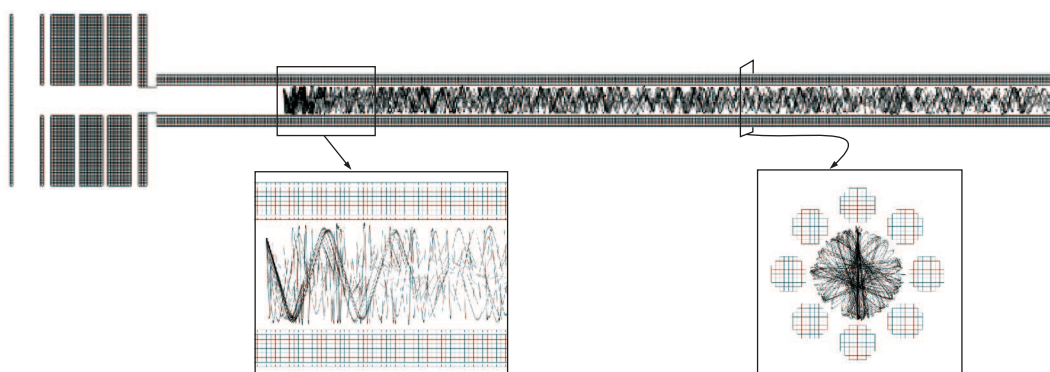


Abb. 3.13: Trajektorien von 25 HOCO^+ -Ionen, die zu Beginn der Reaktionszone auf einem Radius von 4 mm mit unterschiedlichen Winkeln und einer Transversalenergie von 0.5 eV gebildet werden.

Übersicht sind in den Abbildungen 3.12 bis 3.13 Simulationen mit nur 25 Ionen dargestellt. Diese spiegeln aber die Ergebnisse wieder, die mit bis zu 400 Ionen in Simulationen erhalten wurden.

3.2.1.3 Das Transfersystem - Der konische Oktopol

Wie die Simulationen in den Abbildungen 3.12 bis 3.13 zeigen, verlassen die Produkte wie auch die Edukte den linearen Oktopol mit sehr unterschiedlichen Winkeln und auf verschiedenen Radien. Um nun alle Ionen in das Detektionssystem, bestehend aus einem Quadrupolmassenfilter mit vorangestellter Einzellinse mit einem inneren Durchmesser von 12.7 mm (0.5 inch), zu überführen, wird ein Transfersystem notwendig.

Auf der Suche nach einer geeigneten Geometrie wurde in Simulationen ein konisch zulaufendes Wechselfeld als beste Lösung gefunden. Ein solches Feld wird z.B. in einem Oktopol mit konisch angeordneten Stäben erzeugt, wobei auch die Stäbe eine konische Form besitzen.

Ein solcher konischer Oktopol wurde von Röttgen *et al.* als Technik zur Fokus-

sierung eines Ionenstrahls eingesetzt. Dadurch konnte die Cluster-Flussdichte auf einem Substrat erhöht werden. Röttgen *et al.* beschreibt den in [72] verwendeten konischen Oktopol als Konstruktion, deren Fokussierungseigenschaften denen von standardmäßig genutzten zylindrischen Oktopolen und elektrostatischen Linsensystemen überlegen sind. Besonders geeignet sei diese Konstruktion zur Fokussierung von Ionenstrahlen mit einer weiten Energie- und Ortsverteilung. Innerhalb der Diplomarbeit von N. Glock wurde ein konischer Oktopol als Transfersystem in einer Apparatur zur Untersuchung von Stoßprozessen von Alkali-Ionen getestet [70]. Die kinetischen Energien der Ionen betrugen dabei allerdings bis zu 70 eV.

In Abbildung 3.14 wird gezeigt, dass für HOCO^+ -Ionen, die den linearen Oktopol auf einem Radius von 4 mm mit unterschiedlichen Winkeln und einer Transversalenergie von 0.5 eV verlassen, in einer Simulation Einstellungen für das Transfersystem gefunden werden können, mit denen alle 300 gestarteten Ionen die QMS-Einzellinse passieren können.

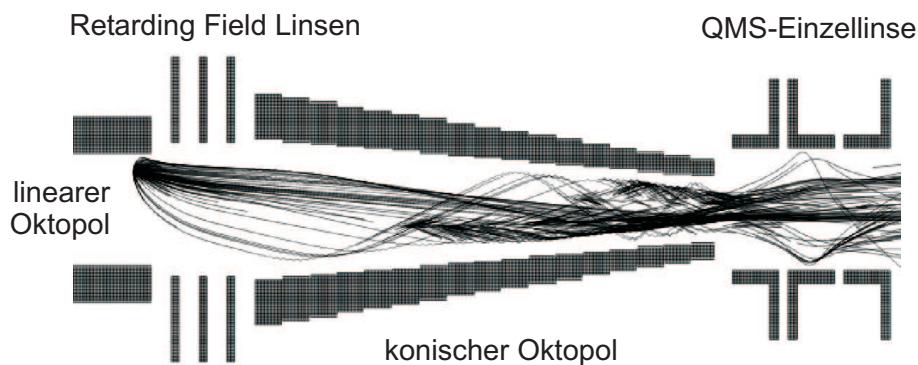


Abb. 3.14: Trajektorien von 300 HOCO^+ -Ionen, die den linearen Oktopol mit variierenden Winkeln und einer Transversalenergie von 0.5 eV auf einem Radius von 4 mm verlassen. Die rf-Amplitude V_0 des konischen Oktopols liegt bei 500 V bei einer Frequenz von 10 MHz. Der Pole Bias des konischen Oktopols ist mit -15 V belegt und die Spannungen der QMS-Einzellinse betragen -100/0/-100 V. Die drei Retarding Field Linsen sind mit einer negativen Spannungskaskade von -3.5/-7.3/-12.7 V beschaltet.

Zum Vergleich sind die Sammlungseigenschaften zweier alternativer Transfersysteme, die aus elektrostatischen Einzellinsen aufgebaut sind, simuliert und im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt. Für diese Systeme werden dagegen Sammlungseigenschaften von nur 80% bzw. 87% erreicht.

Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, befinden sich zwischen dem linearen Oktopol und dem konischen Oktopol die Retarding Field Linsen. An diese sind in den Experimenten zur Bestimmung kinetischer Größen negative Spannungen angelegt. Es handelt sich bei diesen Linsen um dünne Linsen mit einer Dicke von 1 mm. Die Innenradien sind mit 7 mm einen Millimeter größer als der Radius des linearen Oktopols gewählt, um keine Ionen an den Kanten zu diskriminieren. Die drei Retarding Field Linsen sind zur Erzeugung homogener Feldlinien im Bereich der Öffnung mit Kupfernetzen vom Typ BM 0020-03 der Firma InterNet Inc. mit einer Transmission von 90% versehen. Ihren Namen besitzen diese Linsen, da durch sie ein verzögerndes Feld (engl.: *retarding field*) erzeugt werden kann, mit dem, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, die kinetische Energie von Ionen bestimmt werden kann.

3.2.1.4 Anpassschaltungen der Oktopole

Die Spannungsversorgungen der Oktopole in dieser Arbeit sind Weiterentwicklungen der in [27] beschriebenen Anpassschaltung des Drahtvierpols, welche mit Frequenzen von 4.5 bis 7 MHz und Amplituden bis 600 V betrieben werden konnte. Da die Oktopolanpassschaltungen ebenso hohe Amplituden auch bei höheren Frequenzen um 10 MHz liefern sollen, wurden Festfrequenzanpassschaltungen mit sehr hoher Güte in der hauseigenen Elektronikwerkstatt entwickelt und aufgebaut. Die Schaltungen ermöglichen es weiterhin, eine individuelle Gleichspannung, auch Pole Bias genannt, auf beide Elektroden der Oktopole zu legen.

Zu den Spannungsquellen der Oktopole gehören jeweils ein Funktionsgenerator, ein Verstärker, ein Stehwellenmessgerät und die Anpassschaltung. Für den linearen Oktopol kommt dabei ein Hewlett-Packard Funktionsgenerator vom Typ 8116A, ein modifizierter Verstärker der Firma RM vom Typ KL 500 und die Anpassschaltung (Anlagennummer 292 der Elektronikwerkstatt) zum Einsatz. Der konische Oktopol wird mit einem Funktionsgenerator der Firma Digimess FG 100, einem Verstärker (PA 25) und der Anpassschaltung (Anlagennummer 291 der Elektronikwerkstatt) betrieben. Die Stehwellenmessgeräte sind in beiden Fällen von der Firma Daiwa vom Typ CN-101L. Die Energieversorgung der Verstärker und Stehwellenmessgeräte wird durch ein Maas SPS-9400 Netzgerät gewährleistet. In Abbildung 3.15 ist eine vereinfachte Skizze einer

solchen Anpassschaltung und der verwendeten Geräte gezeigt.

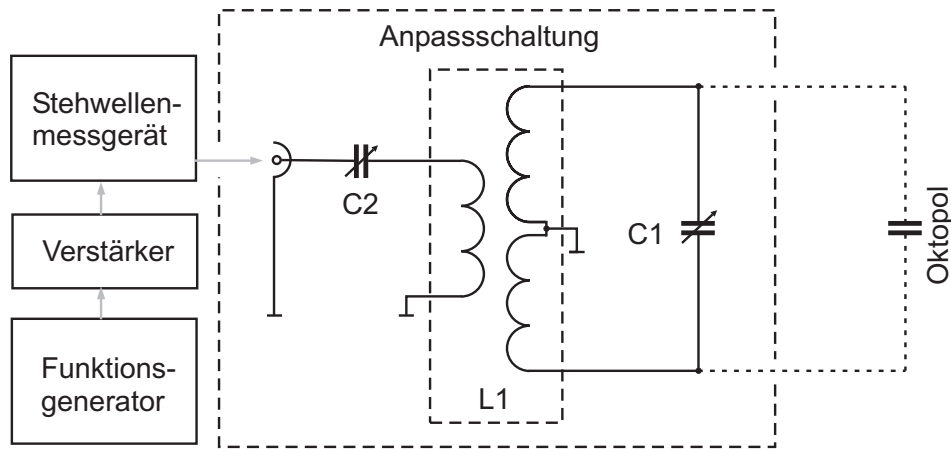


Abb. 3.15: Vereinfachtes Blockschaltbild einer elektrischen Oktopolversorgung.

Mithilfe des Funktionsgenerators wird eine Sinusspannung erzeugt, welche durch den Verstärker und über das Stehwellenmessgerät in die Anpassschaltung geführt wird. Wie in den Abbildungen 3.15 und 3.17(a) zu sehen ist, besteht die Spule L1 aus einer Primärspule und zwei Sekundärspulen. Dabei bestimmt das Wicklungsverhältnis zwischen Primär- und Sekundärspule das Transformationsverhältnis und somit den Verstärkungsfaktor der Spannung. Weiterhin ist der Wicklungssinn der Spulen so gewählt, dass an den beiden Elektroden des Oktopols ein Phasenunterschied von 180° erzeugt wird.

Mithilfe des Drehkondensators C1 wird der Schwingkreis mit den Komponenten Sekundärspule der Spule L1, dem Drehkondensator C1 und dem Oktopol in Resonanz gebracht. Eine Impedanzanpassung kann durch den Drehkondensator C2 unter Berücksichtigung des Transformationsverhältnisses der Spule L1 erfolgen. Die Abbildung 3.15 zeigt zur besseren Übersicht eine vereinfachte Anpassschaltung, bei der die Schaltung zur Einkopplung einer Gleichspannung nicht abgebildet ist. Die Funktion des Stehwellenmessgerätes besteht darin, das Verhältnis zwischen der vorwärtsgerichteten Leistung P_V der Schaltung und der zurückgestreuten Leistung P_R zu bestimmen. Hierbei gibt je ein Zeiger den Wert von P_V und P_R an. Am Kreuzungspunkt der Zeiger kann das Stehwellenverhältnis SWR abgelesen werden, das folgendermaßen definiert ist:

$$SWR = \frac{P_V + P_R}{P_V - P_R} \quad (3.3)$$

Für eine Schaltung ohne rückgestreute Leistung wäre das Stehwellenverhältnis genau 1. Dies ist bei einer realen Schaltung nicht zu erreichen, trotzdem sollten die Anpassschaltungen mit einem kleinstmöglichen *SWR* betrieben werden. Als Richtwert kann dabei ein *SWR* von 2 als Obergrenze gesehen werden. Zur Abstimmung der Anpassschaltungen ist das Gehäuse nach einer Aufwärmzeit von ca. 30 Minuten bei ca. 8 Watt zu öffnen¹ und die beiden Drehkondensatoren werden so eingestellt, dass ein minimales Stehwellenverhältnis erreicht ist. Dabei muss beachtet werden, dass die Kapazitäten von geöffnetem und geschlossenem Gehäuse leicht unterschiedlich sind. Neben dem Einsatz des Stehwellenmessgerätes zur Abstimmung der Anpassschaltung kann mit diesem Gerät auch eine Fehlfunktion der Oktopoltechnik angezeigt werden. Fällt ein Bauteil der Oktopolsteuerung aus, so ist in der Regel keine gute Abstimmung mehr möglich. In diesem Fall kann dann an den Vakuumdurchführungen der rf-Spannung die Kapazität der Oktopole gemessen werden.

Tabelle 3.2: Experimentell ermittelte Kapazitäten der eingebauten Oktopole zwischen den Elektroden und zwischen jeder Elektrode und einem festgehaltenem Punkt des Apparaturgehäuses. Verwendet wurde ein Kapazitätsmessgerät der Firma Digitek vom Typ DS-568F mit Kabeln der Länge 12 cm.

Kapazität	Elektrode zu Elektrode	Elektrode zu Fixpunkt
linearer Oktopol	≈ 70 pF	≈ 60 pF
konischer Oktopol	≈ 30 pF	≈ 30 pF

Gravierende Abweichungen der in Tabelle 3.2 aufgeführten Kapazitäten zwischen den Oktopolelektroden oder sehr unterschiedliche Kapazitäten, gemessen zwischen je einer Elektrode und einem festen Punkt des Apparaturgehäuses, können ein Hinweis auf eine unterbrochene Verbindung der elektrischen Oktopolzuleitungen innerhalb der Hochvakuumapparatur sein.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Anpassschaltungen als Einfrequenzanwendungen für eine Wechselspannung mit 10 MHz konzipiert, da dadurch höhere rf-Amplituden erreicht werden können als mit einer frequenzvariablen Schaltung. Die tatsächliche Resonanzfrequenz kann dann im Rahmen der Abstimmung der Schaltung durch die

¹Während des Öffnens und Schließens des Gehäuses ist die rf-Spannung kurzzeitig abzuschalten.

Minimierung des Stehwellenverhältnisses gefunden werden. Für den linearen Oktopol liegt die Resonanzfrequenz bei 9.92 MHz und beim konischen Oktopol bei 10 MHz.

In den beiden eingesetzten Anpassschaltungen werden die Pole Bias Spannungen, die von einer Analog Output Karte (Firma: Measurement Computing Corp., Typ: PCI-DAC6703) mit einem zwischengeschalteten Verstärker bereitgestellt werden, über eine zusätzliche Schaltung in den Sekundärschwingkreis eingekoppelt. Diese Einkopplungsschaltung verfügt über jeweils einen doppelten Tiefpassfilter, wodurch gewährleistet wird, dass die hochfrequente Wechselspannung des Schwingkreises an den Verbindungsstellen zur Gleichspannungsquelle eliminiert ist und die Analog Output Karte nicht beschädigt wird. Die erzeugte Spannung der Gleichspannungsquelle unterscheidet sich dabei von der Spannung, die tatsächlich auf den Stäben anliegt, da die Wirkwiderstände der Einkopplungsschaltung zu einem Spannungsabfall führen. Aus diesem Grund wird eine Kalibrierung der Spannungen notwendig, wobei die Spannung der Gleichspan-

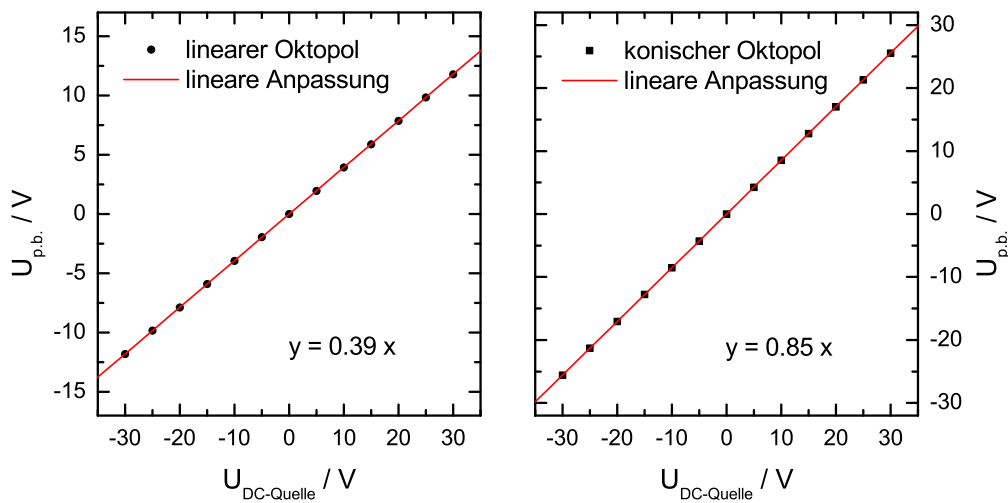


Abb. 3.16: Pole Bias Spannung $U_{p.b.}$ als Funktion der Spannung der Gleichspannungsquelle $U_{DC-Quelle}$.

nungsquelle variiert wird und unmittelbar vor den Zuleitungen zum Oktopol bei ausgeschaltetem rf-Feld gemessen wird, auf welchen Wert die Spannung abgefallen ist. Die Abbildung 3.16 zeigt die Kalibrierungskurven der beiden Oktopole, bei denen die Pole

Bias Spannung $U_{p.b.}$ als Funktion der Spannung der Gleichspannungsquelle U_{DC} -Quelle aufgetragen ist. In beiden Fällen liegt ein linearer Zusammenhang vor, wodurch mit einem Kalibrierfaktor gearbeitet werden kann.

Die vollständigen Schaltpläne sind für den linearen Oktopol in Abbildung A.2 und für den konischen Oktopol in Abbildung A.3 dargestellt.

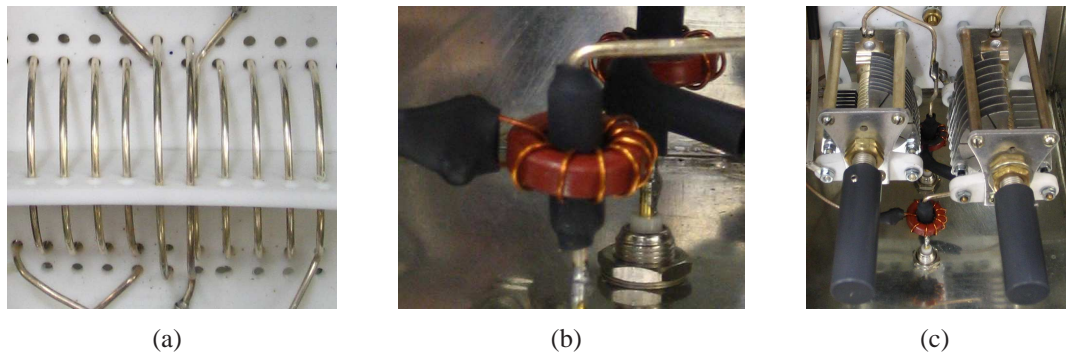


Abb. 3.17: Fotografien: (a) Gewickelte Spule L1 (versilberter Kupferdraht) des in Abbildung 3.15 gezeigten Schwingkreises auf einem PTFE-Träger. (b) Ringkernspule eines Monitorausgangs. (c) Drehkondensatoren einer Anpassschaltung.

Die im Einzelnen eingesetzten Bauteile der Anpassschaltungen haben sich in der Testphase des Oktopols als am besten geeignet erwiesen. Zu nennen ist hier z.B., dass sich bei der Anfertigung der Spule gezeigt hat, dass PTFE als Trägermaterial gegenüber Plexiglas zu bevorzugen ist, da letzteres thermisch stabiler ist. Um eine optimale Abschirmung zu gewährleisten, wurden für die Anpassschaltungen Gehäuse aus Weißblech gefertigt. Diese Gehäuse sind vollständig verschließbar und weisen keine hervorstehenden Leisten oder Befestigungsschienen auf, die sonst als rf-Antennen wirken würden.

Da die rf-Amplitude bei ca. 10 MHz im Messbetrieb mit Werten um 500 V zu hoch ist, um mit 1:100-Tastköpfen gemessen zu werden, verfügen die Anpassschaltungen über Monitorausgänge. Bei diesen wird mithilfe von Ringkernübertragern (Abbildung 3.17(b)), die um die Hochspannungszuleitungen der beiden Elektroden gewickelt sind, eine kleine Wechselspannung ausgekoppelt, die mit einem Oszilloskop angezeigt werden kann. Zur Kalibrierung der jeweiligen Monitorspannung wurde die rf-Amplitude in einem Bereich von 0 bis ca. 115 V schrittweise erhöht und jeweils mit einem 1:100-Tastkopf

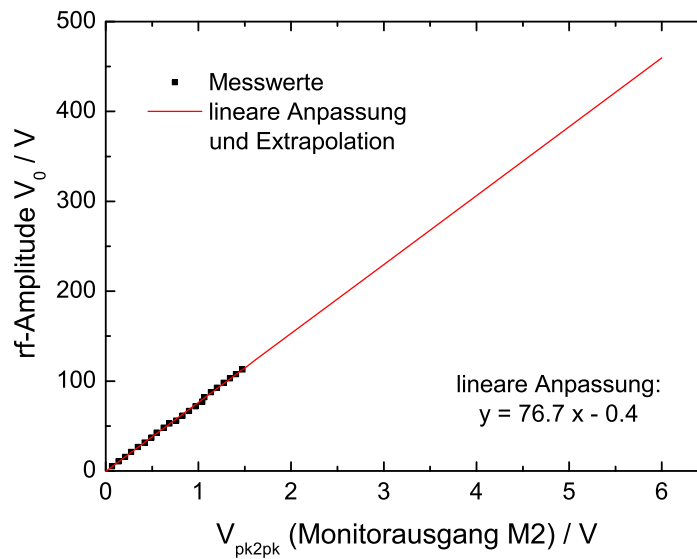


Abb. 3.18: Auftragung der mithilfe von 1:100-Tastköpfen gemessenen rf-Amplitude V_0 gegen den pk2pk-Spannungswert des Monitorausgangs M2 (linearer Oktopol) und lineare Extrapolation für einen höheren Spannungsbereich.

(Firma: Testec, Typ: TT-HV 250) in der Anpassschaltung abgegriffen. In Abbildung 3.18 ist die ausgelesene rf-Amplitude einer Oktopolelektrode gegen den Spitze-Spitze-Wert V_{pk2pk} (engl.: peak to peak, kurz auch pk2pk) des Monitorausganges M2 des linearen Oktopols aufgetragen. Eine lineare Anpassung an die Messwerte ergibt eine Ausgleichsgerade der Gleichung $y = 76.7 \times x - 0.4$. Über die Extrapolation dieser Anpassung ist dann aus der Monitorspannung eine Abschätzung der rf-Amplituden bei höheren Spannungswerten möglich. Dieser Abgleich zwischen der Monitor- und rf-Spannung wurde auch für den Monitorausgang M1 und damit für die andere Elektrode des linearen Oktopols durchgeführt. Während den Messungen wird aber immer der Monitorausgang M2 ausgelesen.

In analoger Weise wurden die Monitorausgänge des konischen Oktopols bezüglich ihres Verhältnisses zur an den Elektroden anliegenden rf-Amplitude untersucht. Im Messprozess wird der Monitorausgang M2 des konischen Oktopols ausgelesen, wobei hier eine Umrechnung nach der Gleichung: $\text{rf-Amplitude} = 71.5 \times V_{pk2pk}(\text{Monitor M1}) - 0.1$ die extrapolierte rf-Spannung liefert.

3.2.1.5 Das Detektionssystem

In der Detektionszone befindet sich ein kommerzielles Quadrupolmassenspektrometer der Firma ABB-Extrel vom Typ MEXM0120. Dieses besteht, wie in der Abbildung 3.19 in grün markiert zu sehen ist, zunächst aus einer Einzellinse, die direkt im Anschluss an den konischen Oktopol platziert ist. An die Einzellinse schließt sich eine Eingangslinse und danach der Quadrupol (19 mm Stabdurchmesser, 2.1 MHz, 300 W) an. Mit der in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Funktion als Massenfilter kann jeweils eine Ionensorte ausgewählt werden, die den Quadrupol passieren darf. Am Ende der Quadrupolstäbe passieren diese Ionen dann eine Ausgangslinse und gelangen anschließend in einen Channeltrondetektor der Firma DeTech vom Typ 305A-H. Dieser Detektor ist so angeordnet, dass die Ionen zunächst auf eine Dynode, die für die Detektion positiver Ionen mit einer Spannung von -4 kV belegt ist, treffen und dabei ein Elektron ausschlagen. Das Elektron schlägt dann im Channeltron lawinenartig weitere Elektronen aus, wodurch die Signalverstärkung erzeugt wird. Diese als Conversion Dynode bezeichnete Funktionsweise zeichnet sich dadurch aus, dass die Verstärkung nicht von der Masse der Ionen abhängt [73]. Über die Variation der Spannungsdifferenz bis zu einem maximalen Wert von -1.5 kV, die am Channeltron angelegt ist, kann der Verstärkungsfaktor beeinflusst werden. Diese Spannungsdifferenz wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Multiplierspannung bezeichnet.

3.2.2 Die Hochvakuumkammern

Neben der Einteilung der Ionenoptik nach der Funktion der einzelnen Komponenten können in der Hochvakuumapparatur drei separat bepumpte Kammern unterschieden werden. Jede Kammer verfügt über eine Turbomolekularpumpe (TMP), die über ein gemeinsames Vorvakuumssystem mit einer Drehschieberpumpe der Firma Alcatel vom Typ 2033 verbunden sind.

3.2.2.1 Die Ionisationskammer

In der Ionisationskammer befinden sich die Linsen L1, L2 und die Einzellinse. Das Hochvakuum dieser Kammer wird von einer TMP der Firma Alcatel vom Typ PTM 5101 erzeugt. Da hier die Ionisation stattfindet, verfügt die Ionisationskammer über Vakuum-

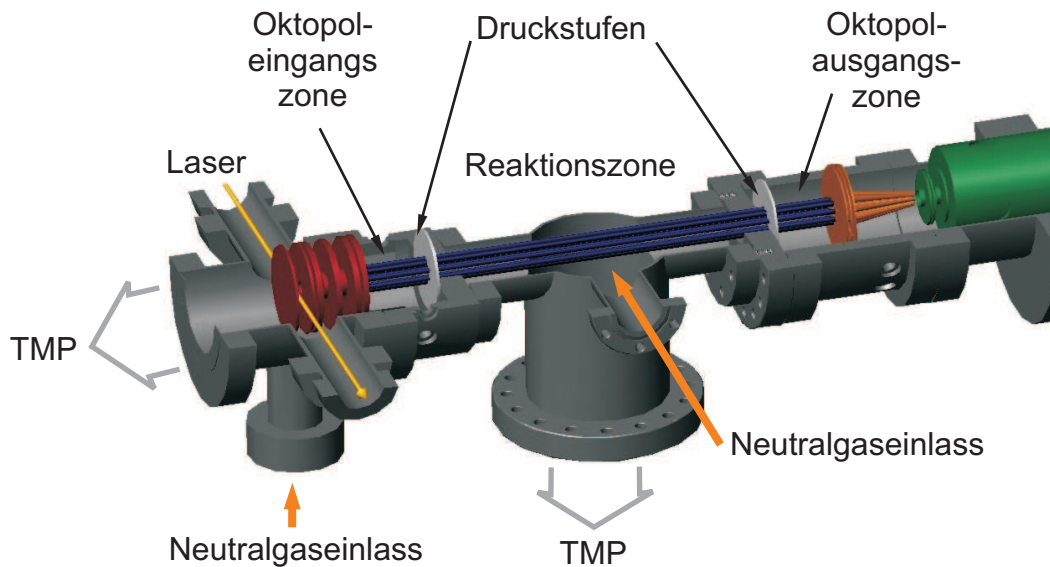


Abb. 3.19: 3D-Skizze der modifizierten Apparatur. Zu sehen sind in Rot die Linsen der Ionisierungszone und die Oktopoleingangslinse; in Blau der lineare Oktopol; in Orange die Retarding Field Linsen und der konische Oktopol; in Weiß die Teflon-Druckstufen und in Grün ein Ausschnitt des Quadrupolmassenspektrometers mit vorangestellter Einzellinse. Die orangefarbenen Pfeile zeigen den Einlassort der Neutralgase und die grauen Pfeile stellen die Absaugrichtungen der Turbomolekularpumpen (TMP) dar.

fenster, durch die der Laserstrahl senkrecht zum Zugfeld durch die Vakuumkammer geleitet wird. Vor dem Eintritt in die Ionisierungskammer wird der Strahl mithilfe einer optischen Linse mit einer Brennweite von 300 mm auf den Ionisierungspunkt fokussiert. Nach dem Verlassen der Kammer trifft der Laserstrahl auf den pyroelektrischen Detektor. Weiterhin wird das zu ionisierende Neutralgas (HBr mit einer Reinheit von 4.5 der Firma Linde bzw. DBr mit einer Isotopenreinheit von 99% d der Firma Sigma-Aldrich) über einen effusiven Gaseinlass in die Kammer geleitet. Oberhalb der Kammer befindet sich ein Ionisationsvakuummeter der Firma Leybold vom Typ ITR90. Dieses Messgerät arbeitet gasartabhängig und erfordert für die Angabe genauer Drücke für HBr oder DBr einen Kalibrierfaktor. Da aber der exakte Druck dieser Gase in der Auswertung nicht erforderlich ist, wird der angegebene unkorrigierte Druck nur zur Überwachung von konstanten Messbedingungen ausgelesen. Um zu verhindern, dass durch das Ionisationsvakuummeter Neutralkmoleküle in der Ionisierungszone ionisiert werden und das Experiment stören, wurde ein grobmaschiges Metallnetz zwischen der Hauptkammer und dem Druckmessgerät eingebaut.

3.2.2.2 Die Reaktionszone

Die Reaktionszone befindet sich innerhalb des linearen Oktopol-Ionenführungssystems. Wie in der Abbildung 3.19 zu sehen ist, wird die Reaktionszone durch die beiden Druckstufen aus Teflon begrenzt. Innerhalb der Reaktionszone wird der neutrale Reaktionspartner (CO_2 mit einer Reinheit von 4.5 der Firma Air Liquide) durch einen effusiven Gaseinlass in die Kammer gebracht. Dabei resultiert der Arbeitsdruck aus einem Gleichgewicht zwischen einströmendem und abgeführtem Gas. Ersteres wird dabei mithilfe eines Nadelventils eingestellt und letzteres ist durch die Saugleistung der Turbomolekularpumpe der Firma Alcatel vom Typ TMP 5150 bestimmt. Im Messbetrieb wird dieser Druck mittels eines Ionisationsvakuummeters der Firma Leybold vom Typ ITR90 gemessen. Da das ITR eine gasartabhängige Druckmessung durchführt, wird in regelmäßigen Zeitabständen eine Kalibrierung mithilfe eines gasartunabhängigen Baratron-Druckmessgerätes (Firma: mks, Typ: 627B U5M Q D 1 B) durchgeführt. Dies wird hierbei insbesondere notwendig, da der exakte Neutralteilchendruck für die Auswertung benötigt wird. Für die Kalibrierung wird das jeweilige Neutralgas in die Reaktionskammer eingelassen und es werden beginnend ab dem niedrigsten mit dem Baratron messbaren Druck

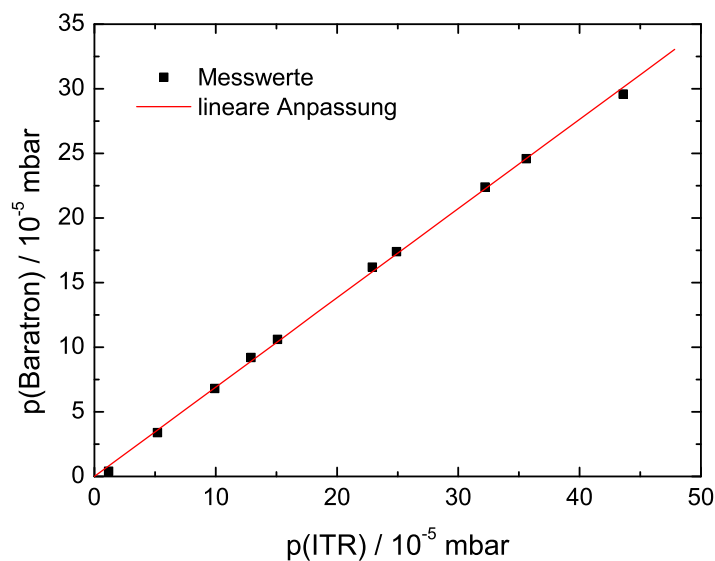


Abb. 3.20: Auftragung der Baratron-Druckmesswerte gegen die ITR-Druckmesswerte.

Druckwertepaare aufgenommen. Der größte messbare Druck richtet sich dabei nach der tolerierbaren Hochlast der Turbomolekularpumpe. Zwischen der Einstellung eines Druckmesspunktes und der Aufnahme des dazugehörigen Druckwertepaares wurden 5 Minuten zur Stabilisierung des System gewartet. Abbildung 3.20 zeigt eine von drei Messkurven, die die Auftragung $p(\text{Baratron})$ gegen $p(\text{ITR})$ darstellen. Aus dem Mittelwert der drei Messungen wurde ein Druckkalibrierfaktor von 0.7 ermittelt. Auch das Ionisationsvakuumeter ist mit einem grobmaschigen Metallnetz von der Vakuumkammer getrennt, um Ionisationsprozesse des Neutralgases durch das Druckmessgerätes zu unterbinden.

Die Teflondruckstufen liegen aufgrund der Aussparungen in der inneren Öffnung genau an den Stäben des linearen Oktopols an. Dadurch ist die Öffnung der Druckstufe nicht wesentlich größer als der Innenraum des linearen Oktopols und damit so klein wie möglich gestaltet. Da aber nicht verhindert werden kann, dass Neutralteilchen aus der Reaktionszone in die benachbarte Ionisationskammer diffundieren, ist der lineare Oktopol um 5 cm aus der Reaktionskammer herausgeführt. Dort können Neutralgasmoleküle durch die Zwischenräume des Oktopols und die Aussparungen des Abschirmzylinders (siehe Abbildung 3.10) hindurch von der TMP der Ionisationskammer abgesaugt werden. Dies führt dazu, dass die Menge an Gas aus der Reaktionskammer bis in den Bereich der Einzellinse deutlich gegenüber dem Druck der Reaktionskammer abgenommen hat. Würden sich in diesem Bereich, in dem die Eduktionen zwecks Fokussierung kurzzeitig beschleunigt und wieder abgebremst werden, neutrale Reaktionspartner befinden, bestünde die Gefahr reaktiver Stöße bei undefinierten Kollisionsenergien. Ein weiterer Vorteil dieser Oktopoleingangszone ist darin zu sehen, dass die Ionen beim Eintritt in die Reaktionszone bereits auf stabilen Bahnen geführt werden. In analoger Weise ist im Anschluss an die Reaktionszone die 5 cm lange Oktopolaustrittszone platziert. In diesem Bereich kann das durch die Druckstufe aus der Reaktionszone in die Nachbarkammer diffundierende Gas effektiv durch die Oktopolstäbe von der TMP der Detektionskammer abgesaugt werden. Auf diese Weise wird vermieden, dass es zu Reaktionen zwischen Edukt- und Produkten mit CO_2 -Molekülen innerhalb des Transferlinsensystems kommt, in dem die Ionen bereits beschleunigt werden.

3.2.2.3 Einzelstoßbedingungen

Die Experimente dieser Arbeit verlangen Einzelstoßbedingungen, da zum einen die Ionen zustandsselektiert erzeugt werden und ein Stoß mit einem anderen Molekül oder Ion zu einer Umverteilung der internen Energie der Ionen beitragen kann. Zum anderen besteht die Gefahr bei Mehrfachstößen der Ionen mit den Neutralkmolekülen darin, dass die experimentell bestimmte Effektivität der Reaktion verfälscht wird. Des Weiteren können Stöße von bereits gebildeten Produkten mit Eduktionen zu Nebenreaktionen mit einem störenden Einfluss führen.

Eine Möglichkeit, eine Abschätzung über die Messbedingungen in Bezug auf Apparaturabmessungen und Druckgrenzen zu erhalten, ist die Betrachtung der mittleren freien Weglänge λ . Diese sagt aus, welche mittlere Strecke ein Teilchen zwischen den Stößen mit anderen Teilchen zurücklegt und kann ausgedrückt werden durch den Zusammenhang in Gleichung 3.4,

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} \quad (3.4)$$

wobei \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit und z die Stoßfrequenz

$$z = \frac{\sigma \bar{v}_{\text{rel}} N}{V} \quad (3.5)$$

ist. In die Stoßfrequenz z geht der Stoßquerschnitt σ , die mittlere Relativgeschwindigkeit \bar{v}_{rel} zwischen den stoßenden Teilchen und die Teilchenzahldichte N/V ein [74]. Bewegt sich ein Teilchen auf ein sich in Ruhe befindendes zweites Teilchen zu, so entspricht die relative Geschwindigkeit gerade der mittleren Geschwindigkeit. Die mittlere freie Weglänge ergibt sich dann über die Gleichung 3.6.

$$\lambda = \frac{\bar{v} V}{\sigma \bar{v} N} = \frac{V}{\sigma N} \quad (3.6)$$

Da an dieser Stelle die kleinste auftretende mittlere Weglänge interessant ist, wird neben der Teilchenzahldichte der Stoßquerschnitt aus der Langevin-Theorie eingesetzt, da dieser den maximalen Einfangquerschnitt ausdrückt. Der Stoßquerschnitt σ_L berechnet sich über die Gleichung 2.51 und ist zudem von der Stoßenergie der Teilchen abhängig. Die

Teilchenzahldichte ergibt sich aus dem Druck p , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T nach:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (3.7)$$

In der Tabelle 3.3 sind die mittleren freien Weglängen für drei verschiedene Drücke aufgeführt.

Tabelle 3.3: Langevin-Stoßquerschnitte σ_L und mittlere freie Weglängen λ bei verschiedenen Drücken, jeweils in Abhängigkeit von der Stoßenergie $E_{c.m.}$ für das Reaktionssystem $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$.

$p(\text{RZ}) / 10^{-4} \text{ mbar}$		1.0	1.2	1.4
$E_{c.m.} / \text{eV}$	$\sigma_L / \text{\AA}^2$	λ / cm	λ / cm	λ / cm
0.20	64.3	64	53	46
0.35	48.6	85	71	60
0.42	44.4	93	77	66
0.56	38.4	107	89	76
0.85	31.2	132	110	94
1.00	28.8	143	119	102
1.25	25.7	160	133	114
1.50	23.5	175	146	125

Da der in λ eingehende Stoßquerschnitt σ_L energieabhängig ist, verändert sich auch die Weglänge mit der Stoßenergie. Dabei wird der Stoßquerschnitt größer und die mittlere freie Weglänge kleiner, umso langsamer sich die Teilchen annähern. Um nun abzuschätzen, ob Einzelstoßbedingungen in der Apparatur vorliegen, muss die Abmessung der Region der Apparatur mit der höchsten Teilchenzahldichte mit der freien Weglänge verglichen werden. Der Ort mit dem höchsten Arbeitsdruck, den die Ionen passieren müssen, ist die Reaktionszone mit einem Druck $p(\text{RZ})$ im Bereich von 10^{-4} mbar und einer Länge von 25 cm. Die Ausbreitung der Ionen senkrecht zur Apparaturachse ist durch die Abmessungen des Ionenführungssystems auf maximal 12 mm begrenzt. Dem gegenüber stehen mittlere freie Weglängen, die für den angegebenen Druck- und Stoßenergiebereich einen minimalen Wert von 46 cm betragen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente in einem Energiebereich von $E_{c.m.} = 0.35$ bis 1.00 eV unter einem Druck von $p(\text{RZ}) = 1.2 \times 10^{-4}$ mbar ergibt sich eine berechnete

mittlere freie Weglänge von 71 cm, die somit um einen Faktor 2.8 größer als die Abmessungen der Reaktionszone ist.

Zur experimentellen Abgrenzung der Bedingungen, unter denen Einzelstoßbedingungen vorliegen, wurde die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{HBr}$ für eine Stoßenergie von $E_{\text{c.m.}} = 0.42 \text{ eV}$ in einem Druckbereich von 0.08 bis $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ untersucht. Die ermittelte Produktausbeute f_{HOCO^+} steht dabei über den in Gleichung 3.8 gezeigten Zusammenhang mit der Teilchenzahldichte an Kohlenstoffdioxid $[\text{CO}_2]$, und damit mit dem Druck $p(\text{RZ})$ in der Reaktionskammer, in Verbindung. Die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionszeit t_{R} stellen hier Konstanten dar. (Die ausführlichen Zusammenhänge der Größen in Gleichung 3.8 werden im Abschnitt 3.4 behandelt.)

$$-\ln(1 - f_{\text{HOCO}^+}) = kt_{\text{R}} [\text{CO}_2] = \frac{kt_{\text{R}}}{k_{\text{B}} T} p(\text{RZ}) \quad (3.8)$$

Anhand der in Abbildung 3.21 gezeigten Auftragung von $-\ln(1 - f_{\text{HOCO}^+})$ gegen den Druck der Reaktionskammer soll geprüft werden, in welchem Druckbereich die Datenpunkte einen linearen Zusammenhang zeigen. Werden zu diesem Zweck alle gemessenen

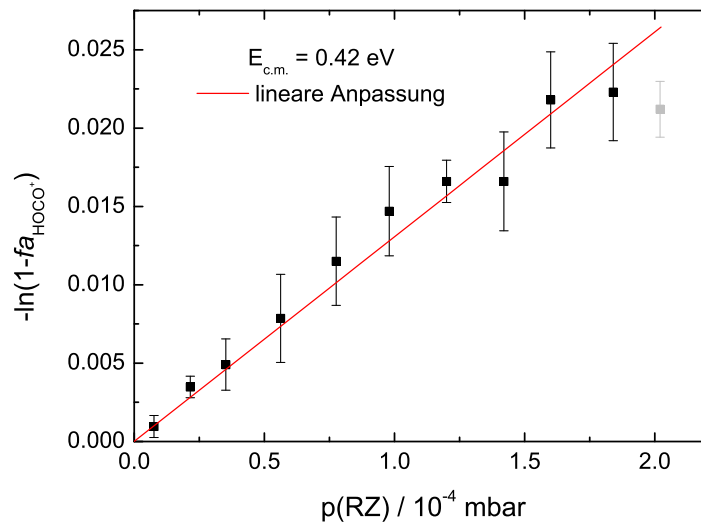


Abb. 3.21: Auftragung von $-\ln(1 - f_{\text{HOCO}^+})$ als Funktion des Druckes in der Reaktionskammer $p(\text{RZ})$ für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ bei einer Stoßenergie von $E_{\text{c.m.}} = 0.42 \text{ eV}$.

Punkte an eine lineare Funktion der Form $y = mx$ angepasst, so verläuft die Gerade nicht für alle Messpunkte innerhalb der Fehlerbalken, welche die Standardabweichungen aus 5 Wiederholungsmessungen² darstellen. Die größte Abweichung kann für den Messpunkt bei einem Druck von 2×10^{-4} mbar festgestellt werden. Wird dieser Messpunkt (■) bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt, so ergibt sich die in Abbildung 3.21 dargestellte Regressionsgerade. Für die hierbei berücksichtigten Datenpunkte (■) verläuft die Anpassgerade innerhalb der Fehlerbalken. In diesem Bereich ist die im Anstieg enthaltene Geschwindigkeitskonstante mit einem einheitlichen Wert bestimmbar. Mehrfachstöße zwischen den HBr^+ -Ionen und den Neutralkmolekülen und Stöße von bereits gebildeten Produktionen, die zu einer veränderten Produktausbeute führen würden, sind hier auszuschließen. Als Schlussfolgerung daraus kann für den Druckbereich von 0.07 bis 1.82×10^{-4} mbar von Einzelstoßbedingungen ausgegangen werden, wohingegen ab einem Druck von 2.03×10^{-4} mbar Mehrfachstöße der Edukt- und Produktionen nicht mehr auszuschließen sind.

3.2.2.4 Detektionskammer

In der Detektionskammer befinden sich das Transferlinsensystem und das kommerzielle Quadrupolmassenspektrometer. Des Weiteren wird in dieser Kammer eine TMP vom Typ TURBO VAC 360C der Firma Leybold-Heraeus und ein Heißkathodendruckmessgerät der Firma Granville-Phillips eingesetzt. Der Druck dieser Kammer sollte möglichst unter einem Wert von 1.33×10^{-5} mbar liegen, da höhere Drücke ein starkes Rauschen erzeugen. Ab einem kritischen Wert von 1.33×10^{-4} mbar ist sogar die Beschädigung des Detektors als Folge einer Corona-Entladung möglich [75].

²(nacheinander mit jeweils 300 Laserpulsen gemessen)

3.3 Messprozeduren

Die einzelnen Messkomponenten des experimentellen Aufbaus sind über einen Personal Computer miteinander verknüpft. Von diesem aus können die beiden Motoren des Farbstofflasers zum Verfahren des Resonatorgitters und des BBO-Winkels angesteuert und die momentanen Positionen über eine serielle Schnittstelle abgefragt werden. Des Weiteren können über eine Analog Output Karte (Firma: Measurement Computing Corp., Typ: PCI-DAC6703), die über 16 Ausgänge mit einer Spannung von ± 10 V und einer Auflösung pro Kanal von 16 bit verfügt, die Spannungen der elektrostatischen Linsen und die Pole Bias Spannungen der beiden Oktopole bereit gestellt werden. Da hierfür teilweise Spannungen größer als ± 10 V erforderlich sind, ist eine Verstärkereinheit (Anfertigung der hauseigenen Elektronikwerkstatt mit der Anlagennummer 226) mit ca. einem Faktor 3 hinter der Analog Output Karte angebracht. Ein unverstärkter Kanal der Karte wird zur Ansteuerung der Masse des Quadrupolmassenspektrometers benutzt. Dafür wird ein Signal innerhalb einer Spannungsrampe von 0 bis +10 V an das QMS gesendet, welches am Quadrupol die Einstellungen zur stabilen Führung von Ionen einer bestimmten Masse erzeugt. Über zwei weitere serielle Schnittstellen werden die Drücke der beiden ITR-Druckmessgeräte ausgelesen. In einem Oszilloskop (Firma: LeCroy, Typ: 9350A) laufen die Signale des pyroelektrischen Detektors und des Channeltron-Detektors zusammen. Das letztere Signal wird dabei zwischen dem Detektor und dem Oszilloskop mittels eines Strom-zu-Spannungs-Verstärkers (Firma: Advanced Research Instruments, Typ: PMT-5R) in eine Spannung umgewandelt. Ein weiteres Oszilloskop (Firma: LeCroy, Typ: 9360) wird dazu benutzt, die Spannungen der Oktopol-Monitorausgänge darzustellen. Die beiden Oszilloskope werden wiederum über eine GPIB-Verbindung vom Messplatzrechner angesteuert und ausgelesen. Die GPIB-Schnittstelle wird weiterhin dazu genutzt, um den Funktionsgenerator (Firma: Hewlett-Packard, Typ 8116A) des linearen Oktopols anzusteuern und auszulesen. Der Funktionsgenerator (Firma: Digimess, Typ: FG 100) des konischen Oktopols ist über eine serielle Schnittstelle mit dem Messplatzrechner verbunden. Aufgrund der Festfrequenzbauweise der Oktopolspannungsversorgungen werden über den Messplatzrechner nur die ausgegebenen Amplituden der Funktionsgeneratoren eingestellt. Die Kommunikation mit

all diesen Komponenten findet mit der Software LabVIEW (Akronym für **L**aboratory **V**irtual **I**nstrumentation **E**ngineering **W**orkbench) der Firma National Instruments statt. Dazu werden von L. Paetow geschriebene Messroutinen verwendet [76].

Ein zweiter Personal Computer ist ausschließlich mit der Quadrupolansteuerung verbunden. Über ein mitgeliefertes Bedienprogramm können die elektrostatischen Linsen sowie der Detektor des Quadrupolmassenspektrometers manuell angesteuert werden.

3.3.1 Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, wird das in dieser Arbeit durchgeführte Experiment sowohl unter Kontrolle der Rotationsenergie als auch der kinetischen Energie der Ionen durchgeführt. Während die Rotationsenergie der Ionen durch die Eigenschaften des Ionisationsprozesses bestimmt wird, können die Ionen als geladene Teilchen in einem elektrischen Feld auf eine gewünschte kinetische Energie beschleunigt werden. Die Bewegungsenergie wird dabei über die Zugstrecke s_{zug} bestimmt, über die ein geladenes Teilchen in einem elektrischen Zugfeld der Feldstärke \mathcal{E}_{zug} beschleunigt wird. Die Größe des Zugfeldes ergibt sich aus der Differenz der an die Linsen L1 und L2 angelegten Spannungen U dividiert durch den Abstand der beiden Linsen $s_{\text{L1-L2}}$.

$$\mathcal{E}_{\text{zug}} = \frac{U_{\text{L1}} - U_{\text{L2}}}{s_{\text{L1-L2}}} \quad (3.9)$$

Liegt an der Linse L2 eine Spannung von 0 V an, so kann die kinetische Energie durch

$$E_{\text{kin}} = \mathcal{E}_{\text{zug}} \cdot s_{\text{zug}} \cdot q = U_{\text{L1}} \cdot \frac{s_{\text{zug}}}{s_{\text{L1-L2}}} \cdot q \quad (3.10)$$

ermittelt werden. Die Zugstrecke wird dabei durch den Abstand bestimmt, in dem der ionisierende Laserstrahl zur Linse L2 durch die Ionisierungskammer tritt. In der Abbildung 3.7 ist der Ort, an dem die Ionisierung stattfindet, mit einem \times gekennzeichnet. Zur Bestimmung dieses Ortes wird zunächst die kinetische Energie von Ionen mithilfe der Retarding Field Methode bestimmt und daraus der Ort, an dem die Ionisierung stattfindet, zurückgerechnet. Bei dieser Methode werden die beiden äußeren Retarding Field Linsen mit einer Spannung von 0 V belegt und an der mittleren Linse wird eine Spannungsrampe

zu größer werdenden Spannungen angelegt. Wird das erzeugte Potential dieser Linse nun größer als die kinetische Energie der Ionen, so werden diese daran gehindert, durch die Retarding Field Linsen und damit zum Detektor zu gelangen.

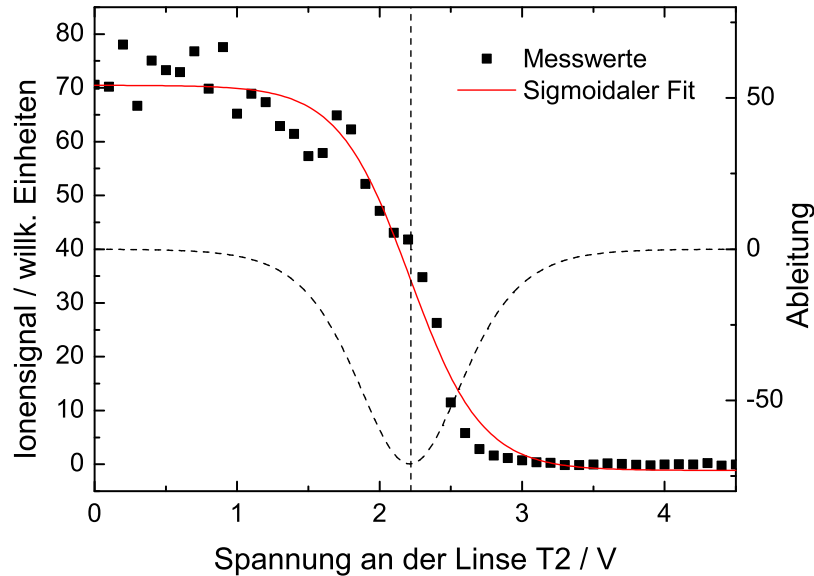


Abb. 3.22: Experimentelle Messpunkte eines Retarding Field Tests, Anpassung an Gleichung 3.11 und deren Ableitung

Für die Messwerte wird im Programm LabVIEW die beste Anpassung der Funktion 3.11 gesucht.

$$f(x) = \frac{a - b}{1 + \exp\left\{\frac{x-c}{d}\right\}} + b \quad (3.11)$$

Aus dem lokalen Minimum der abgeleiteten Fitfunktion kann der Wert für die kinetische Energie der Ionen bestimmt werden. Für die Retarding Field Messung, welche täglich durchgeführt wird, um die Lage des Laserstrahls zu prüfen, wird ein Zugfeld von 10 V/cm angelegt. In diesem Fall bedeutet eine kinetische Energie der Ionen von z.B. 2.2 eV, dass die Zugstrecke 2.2 mm beträgt. Ist die Zugstrecke nun bekannt, kann die gewünschte kinetische Energie durch Variation der Spannung an der Linse L1 eingestellt werden.

Um den zufälligen Fehler dieser Bestimmungsmethode zu minimieren, wird die Messung dreifach durchgeführt, wobei alle Messungen einen Wert in einem vorgegebenen

Toleranzbereich ergeben müssen. Dabei wird der Retarding Field Test immer über einen identischen Spannungsbereich mit gleicher Schrittweite durchgeführt, um systematische Fehlereinflüsse konstant zu halten. Weicht der bestimmte Wert einer oder mehrerer Messungen zu stark vom Zielwert ab, so wird der Laserstrahlengang mithilfe der beiden Umlenkspiegel nachjustiert.

3.3.2 Beeinflussung der kinetischen Energie durch den Pole Bias des linearen Oktopols

Neben der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methode zur Einstellung einer bestimmten kinetischen Energie der Ionen, kann auch innerhalb des linearen Oktopols eine Beeinflussung der Bewegungsenergie der Ionen erfolgen. Wird hierbei eine Gleichspannung mit einheitlichem Vorzeichen auf alle Stäbe des Oktopols gelegt, so kann damit die kinetische Energie der Ionen durch Abbremsen oder Beschleunigen variiert werden. Für diese Spannung hat sich die aus dem englischen Sprachgebrauch kommenden Bezeichnung Pole Bias eingebürgert.

Bei dieser Methode werden Eduktionen mit einer kinetischen Energie in der Ionisierungszone erzeugt, bei der die Diskriminierung beim Transfer durch die Einzellinse in den linearen Oktopol gering ist. Durch das Potential des Pole Bias werden die Ionen dann am Eingang des Oktopols je nach Vorzeichen der erfahrenen Potentialdifferenz abgebremst oder beschleunigt. Mithilfe dieser Variante der Energieeinstellung soll die Anzahl an Ionen mit sehr kleinen kinetischen Energien gegenüber der herkömmlichen Methode und damit auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhöht werden.

Um zu testen, ob dieses Experiment in der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur durchgeführt werden kann, wurde die Reaktion von HBr^+ mit CO_2 bei verschiedenen Stoßenergien hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht, wobei die kinetische Energie der HBr^+ -Ionen einmal über das Zugfeld zwischen den Linsen L1 und L2 und zum anderen über eine positive Pole Bias Spannung bestimmt wurde. Abgebildet ist das Ergebnis des Vergleichsexperimentes für eine Stoßenergie von $E_{\text{c.m.}} = 0.85 \text{ eV}$ und einen Bereich der mittleren Rotationsenergie von 1.4 bis 25.1 meV. Bei der herkömmlichen Variante wurden die HBr^+ -Ionen mithilfe des Zugfeldes zwischen den Linsen L1 und L2 auf

eine kinetische Energie im Laborsystem von 2.4 eV beschleunigt, wodurch der Reaktion eine Stoßenergie im c.m.-System von 0.85 eV zur Verfügung steht. Der Pole Bias des linearen Oktopols liegt bei 0 V. Bei der zweiten Variante wurden Eduktionen mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{lab}} = 3.5$ eV erzeugt, die im linearen Oktopol durch einen positiven Pole Bias von 1.1 V auf eine kinetische Energie von $E_{\text{lab}} = 2.4$ eV abgebremst wurden. Die Spannungen des Transfersystems zwischen dem linearen Oktopol und dem Quadrupolmassenspektrometer wurden jeweils auch um 1.1 V bezüglich der Beschaltungen bei der herkömmlichen Variante erhöht. Wie in Abbildung 3.23 zu sehen ist,

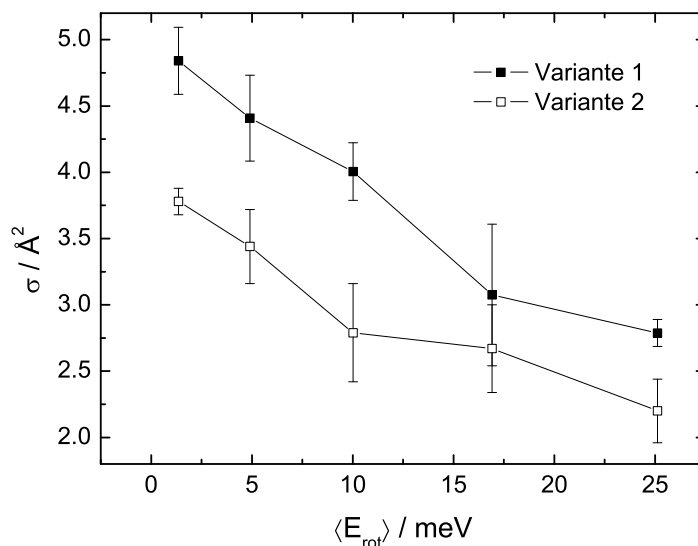


Abb. 3.23: Wirkungsquerschnitte der Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ (Reaktion 1.1) als Funktion der Rotationsenergie für eine kinetische Energie von $E_{\text{lab}} = 2.4$ eV ($E_{\text{c.m.}} = 0.85$ eV). Variante 1: Die kinetische Energie der Ionen wurde in der Ionisierungszone bestimmt. Am linearen Oktopol lag ein Pole Bias von 0 V an, an den Retarding Field Linsen lagen Spannungen von -3.5/-7.3/-22.7 V an und der Pole Bias des konischen Oktopols lag bei -13.2 V. Variante 2: Die Eduktionen werden mit einer höheren kinetischen Energie in den linearen Oktopol überführt und dort abgebremst. Am linearen Oktopol lag ein Pole Bias von 1.1 V an, an den Retarding Field Linsen lagen Spannungen von -2.4/-6.2/-21.6 V an und der Pole Bias des konischen Oktopols lag bei -12.1 V.

wurden hierbei unterschiedliche Effizienzen der Reaktion für die beiden unterschiedlichen Varianten gemessen, die entweder auf unterschiedliche Diskriminierungsraten der Reaktionspartner zurückzuführen sind, oder ihre Ursache darin finden, dass die voraus-

berechnete kinetische Energie nicht mit der tatsächlichen Energie übereinstimmt. Für den letztgenannten Effekt könnte der Aufbau der Einkopplungsschaltung des Pole Bias verantwortlich sein. Die hier notwendige Kalibration (siehe Abbildung 3.16) zwischen dem Wert der Gleichspannungsquelle und dem anliegenden Pole Bias ist möglicherweise nicht exakt genug, um die gewünschte kinetische Energie der Eduktionen voraus zu berechnen. Vergleichsexperimente bei Stoßenergien von 0.64 und 0.42 eV lieferten ebenfalls eine Diskrepanz zwischen den beiden Methoden. Somit sind für den Einsatz dieser Methode zur Erzeugung bestimmter Stoßenergien weitere Untersuchungen notwendig.

In dieser Arbeit wird die hier beschriebene Funktion des Pole Bias nicht genutzt. Es liegt in allen kinetischen Untersuchungen eine Pole Bias Spannung von 0 V an den Stäben des linearen Oktopols an.

3.3.3 Aufnahme von REMPI-Spektren

Die Aufnahme von REMPI-Spektren erfolgte in dieser Arbeit zur Wiederfindung der Peaks des aus der Literatur bekannten REMPI-Spektrums von HBr über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand [24] mit dem Narrowscan-Farbstofflaser. Weiterhin wurde das bis dahin nicht vollständig bekannte REMPI-Spektrum von DBr über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand aufgenommen.

Im täglichen Messbetrieb wurde ein REMPI-Spektrum über jeweils nur einen oder zwei Peaks direkt vor einer Messprozedur auf einer bestimmten Pumplinie aufgenommen, um sicherzustellen, dass die Ionenerzeugung auf dem Maximum des Peaks erfolgt. Dies ist notwendig, da die Schrittmotorposition des Laserresonatorgitters nicht reproduzierbar angefahren werden kann.

Zur Erzeugung eines REMPI-Spektrums wird mit vorgegebener Schrittweite die Laserwellenlänge über einen definierten Bereich variiert und dabei zu jedem Messpunkt ein gemitteltes Flugzeitspektrum (engl.: time of flight, kurz TOF) von Ionen mit gewünschter Masse aufgezeichnet. Aus der integrierten Fläche des TOF-Spektrums aufgetragen gegen die Wellenlänge ergibt sich dann das REMPI-Spektrum. Bei der Aufnahme ist darauf zu achten, dass die Laserpulsenergie und die Drücke in den Kammern während der Messung konstant gehalten werden.

3.3.4 Aufnahme von Transmissionsfunktionen

Unter einer Transmissionsfunktion wird zunächst die Abhängigkeit der Anzahl an detektierten Ionen von der variierbaren Einstellung einer Komponente der Apparatur verstanden. Im Speziellen wird der Begriff in dieser Arbeit für die Abhängigkeit des Ionensignals von der rf-Amplitude am linearen Oktopol verwendet. Zur Aufnahme eines Transmissionsspektrums wird die rf-Spannung des Oktopols schrittweise erhöht und zu jedem Messpunkt wird ein gemitteltes TOF-Spektrum aufgezeichnet. Die Einstellungen aller elektrostatischen Linsen, der Laserpulsenergie und der Drücke müssen dabei konstant gehalten werden. Aus der Integration der TOF-Spektren aufgetragen gegen die rf-Amplitude wird dann das Transmissionsspektrum erhalten.

Obwohl immer die Transmission der gesamten Apparatur gemessen wird, ist hierbei davon auszugehen, dass der Verlauf der Kurve im Wesentlichen durch die sich verändernden Sammlungseigenschaften des Oktopols für ein Ion bestimmter Masse und Energieverteilung bestimmt ist. Aus diesem Grund wird auch von der Transmissionsfunktion des Oktopols gesprochen. Das besondere Interesse an der Transmissionsfunktion dieses Bauteils ist drin zu sehen, dass im linearen Oktopol die Reaktionszone platziert ist. Die Transmissionseigenschaften haben einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Messungen von Reaktionseffizienzen und müssen daher gut charakterisiert sein. Im Ergebnisteil werden die erhaltenen Transmissionsspektren gezeigt und diskutiert.

3.3.5 Optimierung der Ionenoptik

Die Komponenten der Ionenoptik der Apparatur können im wesentlichen in zwei Gruppen eingeteilt werden, die sich in ihrer Funktion unterscheiden.

Zur ersten Gruppe gehören die Linsen, die durch ihre Beschaltung die kinetische Energie der Eduktionen bestimmen. Hierbei können die Ionen durch das zwischen den Linsen L1 und L2 erzeugte Zugfeld auf gewünschte kinetische Energien beschleunigt werden. Weiterhin kann der Pole Bias des linearen Oktopols dazu benutzt werden, die Bewegungsenergie der Ionen zu verändern. Die Spannungen an diesen Linsen sind durch die Bedingungen des Experiments vorgegeben und bedürfen keiner Optimierung.

Die zweite Gruppe beinhaltet alle Komponenten, die aufgrund der von ihnen erzeugten

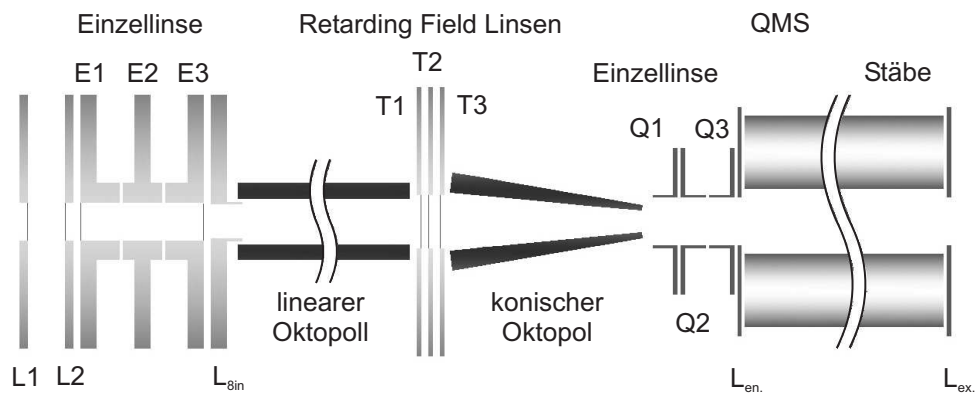


Abb. 3.24: Skizze der Komponenten, die innerhalb des Optimierungsprozesses auftreten.

Potentiale zu einer Veränderung der Anzahl der durch die Apparatur geleiteten Ionen führen. Dazu gehören die Einzellinse der Ionisierungszone, die rf-Felder des konischen und linearen Oktupols, die Retarding Field Linsen und die Pole Bias Spannung des konischen Oktupols. Weiterhin wird die Diskriminierung der Ionen auf ihrem Weg vom Ionisierungs- bzw. Entstehungsort zum Detektor auch vom Potential der Einzellinse, der Eingangs- und Ausgangslinse und vom Pole Bias des kommerziellen Quadrupols bestimmt. Für diese Gruppe wurden im Rahmen der Charakterisierung der Apparatur die Einstellungen gesucht, die die optimalen Messbedingungen darstellen.

Für die statischen Linsen dieser Gruppe gilt es die Spannungen zu finden, die das maximal messbare Ionensignal erzeugen. Bei einer manuellen Optimierung müsste dazu theoretisch das Ionensignal für jede mögliche Kombination der Linsenbeschaltungen untersucht werden. Des Weiteren ist die Optimierung für die Edukt- und die Produktionen sowie für verschiedene kinetische Energien durchzuführen.

Als eine sehr effiziente Optimierungsmethode wurde ein genetischer Algorithmus (GA) verwendet, bei dem der biologische Evolutionsprozess durch natürliche Auslese nachgeahmt wird. Der genetische Algorithmus wurde erstmals von John Holland in den 60iger Jahren des 20ten Jahrhunderts beschrieben und später in [77] veröffentlicht. In einer einfachen Version enthält der GA die folgenden Schritte, um für ein gegebenes Problem die besten Lösungskandidaten zu finden [78].

1. Es wird eine zufällige Population an Chromosomen erzeugt.
2. Für jedes Chromosom in der Population wird ein Wert anhand einer Fitnessfunktion bestimmt.
3. Die folgenden Schritte (a) bis (c) werden wiederholt, bis die gleiche Anzahl an Nachkommen erzeugt ist, wie die der ersten Population.
 - (a) Zwei Chromosomen werden aus der aktuellen Population ausgewählt, wobei die Wahrscheinlichkeit der Selektion von Chromosomen mit höheren Fitnesswerten größer ist.
 - (b) Die ausgewählten Chromosomen werden mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit gekreuzt, um zwei Nachkommen zu erzeugen.
 - (c) Der Nachwuchs wird mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit mutiert und die erhaltenen Chromosomen werden der neuen Population zugeführt.
4. Es folgt die Wiederholung der Schritte 2 bis 4 mit der neu erzeugten Population.

Bei dem hier verwendete GA wurde ein kommerzielles LabVIEW VI der Firma Jenoptik zur Ansteuerung des Flüssigkristall-Formers SLM-S640/320 heraus auf den Optimierungsprozess angepasst. Als VI, kurz für virtual instrument, wird ein Programm innerhalb des graphischen Programmiersystems LabVIEW bezeichnet.

Übertragen auf das Optimierungsproblem der Einzellinse, ist ein Chromosom, oder auch Individuum genannt, eine mögliche Beschaltung der Einzellinsen E1, E2 und E3. Hierbei wurden die Bedingungen gestellt, dass die Linsenspannung $U_{E1} = U_{E3}$ und U_{E2} im Bereich von -30 bis +7 V liegen. Die Linsenspannungen sind dabei in Analogie zur biologischen Betrachtung die Gene, die durch 8 bit (256 Möglichkeiten) ausgedrückt werden können. Dies bedeutet für den untersuchten Spannungsbereich eine Schrittweite von ca. 0.14 V. Pro Generation werden 20 Individuen betrachtet, wobei für jedes Individuum das Ionensignal gemessen wird und als Fitnesswert dient. Zwei Individuen werden dann als Elite in den Schritt 3 weitergegeben.

In einem ersten Schritt wurden die Einzellinse E1 bis E3 für HBr^+ optimiert. Danach erfolgte die Optimierung der Linsen T1 bis T3 in Kombination mit dem Pole Bias des

konischen Oktopols für die Ionen HBr^+ und HOCO^+ . In der Tabelle 3.4 sind die gefundenen optimalen Einstellungen der Linsen zusammengefasst, die sowohl für das Edukt HBr^+ als auch das Produkt HOCO^+ maximale Ionensignale ermöglichen.

Tabelle 3.4: Optimierte Einstellungen der Einzellinse, der Retarding Field Linsen und des Pole Bias des konischen Oktopols für verschiedene c.m.-Energien des Reaktionssystems $\text{HBr}^+(\text{}^2\Pi_{3/2}) + \text{CO}_2$.

$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	Einzellinse		Retarding Field Linsen			kon. Oktopol $U_{\text{p.b.}} / \text{V}$
	$U_{\text{E1}} = U_{\text{E3}} / \text{V}$	U_{E3} / V	U_{T1} / V	U_{T2} / V	U_{T3} / V	
0.26 - 1.27	-1.50	-12.80	-3.50	-7.30	-22.70	-13.20
0.26 - 0.18	-1.27	-11.14	-10.85	-22.60	-23.76	-2.87
0.18	-0.54	-3.01	-4.75	-15.64	-27.97	-7.94

Die Retarding Field Linsen haben die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene zusätzliche Funktion zur Bestimmung der kinetischen Energie der Eduktionen und werden in diesem speziellen Messprozess mit den dort genannten Spannungen belegt.

Die optimalen Einstellungen der Einzel-, Eingangs- und Ausgangslinse und des Pole Bias des Quadrupolmassenspektrometers konnten nicht über den zuvor beschriebenen genetischen Optimierungsalgorithmus gesucht werden, da diese elektrostatischen Linsen nicht mithilfe des Programms LabVIEW angesteuert werden können. Stattdessen wurde hier nach einem Prinzip optimiert, bei dem die Spannung einer Komponente variiert wird, wobei die anderen Parameter konstant gehalten werden. Danach wird die Spannung an diese Komponente angelegt, bei der das höchste Ionensignal erzeugt wurde und die nächste Komponente wird variiert. Auf diese Weise wird mit allen Komponenten verfahren, bis das Ionensignal nicht weiter zu erhöhen ist. Darüber hinaus werden Spannungsvariationen auch von Einstellungen ausgehend vorgenommen, die zunächst nicht das höchste Signal liefern, um die Anzahl der getesteten Kombinationen zu erhöhen. Nach dieser Methode wurden die optimalen Einstellungen der QMS-Ionenoptik für das Reaktionssystem $\text{HBr}^+(\text{}^2\Pi_{3/2}) + \text{CO}_2$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Edukte von W. Beichel gefunden [79]. Dabei wurde für die Einzellinse die Bedingung vorgegeben, dass die Spannungen der ersten und dritten Linse jeweils gleich sind ($U_{\text{Q1}} = U_{\text{Q3}}$). Die Einstellungen sind in der Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Die Betrachtung des Ionensignals in Abhängigkeit vom rf-Feld des linearen Oktopols

Tabelle 3.5: Optimierter Wert der Spannung U_k der elektrostatischen Komponenten k des Quadrupolmassenspektrometers: Q1 = Linse 1, Q2 = Linse 2 und Q3 = Linse 3 der Einzellinse; en. = Eingangslinse; p.b. = Pole Bias und ex. = Ausgangslinse.

$E_{c.m.} / \text{eV}$	Einzellinse		Eingangslinse	Pole Bias	Ausgangslinse
	$U_{Q1} = U_{Q3} / \text{V}$	U_{Q2} / V	$U_{en.} / \text{V}$	$U_{p.b.} / \text{V}$	$U_{ex.} / \text{V}$
1.27	0	-100	-40	-5	-100
0.26	0	-50	-40	-5	-100

wird im Abschnitt 4.1 durchgeführt. Für den konischen Oktopol konnte eine optimiertes Ionensignals für ein rf-Amplitude von ca. 470 V beobachtet werden.

3.3.6 Bestimmung von Reaktionseffizienzen

Für die Bestimmung von Reaktionseffizienzen werden die Ionen mit den Neutralmolekülen in der Reaktionskammer unter definierten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Mithilfe des Quadrupolmassenfilters wird dann die Ionenintensität der Produkt- und Eduktionen einzeln bestimmt.

Zur Vorbereitung der Messung wird die Rotationsenergie der Eduktionen durch die Wahl der Pumplinie festgelegt. Des Weiteren wird über die Spannung an der Linse L1 und einer Spannung von 0 V an L2 die kinetische Energie der Ionen und damit die Stoßenergie des Reaktionssystems vorgegeben. Die weiteren Messbedingungen sind so gewählt, dass keine Nebenreaktionen auftreten. So wird z.B. bei dem hier eingestellten Arbeitsdruck in der Ionisierungszone keine Protonierung des Neutralgases HBr durch bereits gebildete HBr^+ -Ionen nach der Reaktionsgleichung $\text{HBr}^+ + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{Br}^+ + \text{Br}$ beobachtet. Der Druck in der Reaktionszone liegt in einem Bereich, in dem wie in Abschnitt 3.2.2.3 gezeigt, Einzelstoßbedingungen vorliegen. Um konstante Bedingungen einzuhalten, wurden die Messungen zur Bestimmung von Reaktionseffizienzen bei Arbeitsdrücken von 1.3×10^{-5} mbar in der Ionisationskammer, 1.2×10^{-4} mbar in der Reaktionskammer und 1.0×10^{-5} mbar in der Detektionskammer durchgeführt. Für den in dieser Arbeit untersuchten Stoßenergiebereich wurden für die Einzellinse der Ionisierungszone, die Retarding Field Linsen und den Pole Bias des konischen Oktopols die Einstellungen der Tabelle 3.4 für den Stoßenergiebereich 0.26 - 1.27 eV verwendet. Das

elektrostatische Linsensystem des QMS wurde, wie in der Tabelle 3.5 für die Stoßenergie von 1.27 eV angegeben, beschaltet. Der lineare Oktopol wurde mit einer Frequenz von 9.92 MHz, einem Pole Bias von 0 V und einer rf-Amplitude von ca. 450 V betrieben. Am konischen Oktopol lagen eine Frequenz von 10 MHz und eine rf-Amplitude von ca. 470 V an. Um einen störenden Einfluss des Coulombeffektes zu vermeiden, wurde durch eine Anpassung der Laserpulsenergie ein Ionensignal für das Eduktion HBr^+ bzw. DBr^+ von ca. 100 willkürlichen Einheiten für eine Multiplierspannung von -1500 V eingestellt. Da die Intensität zu höheren Pumplinien hin abnimmt, musste die Laserpulsenergie zur Erzeugung von Ionen mit einer höheren mittleren Rotationsenergie schrittweise erhöht werden. Die dabei maximal notwendige Laserpulsenergie lag bei ca. 90 μJ .

Innerhalb einer Messung wurden fünf über 300 Laserpulse gemittelte Flugzeitspektren jeweils abwechselnd für das Produkt und das Edukt aufgezeichnet. Zudem wurde ein Flugzeitspektrum des im Ionisierungsprozess entstehenden Br^+ -Ions unter gleichen Bedingungen mit aufgenommen, um die Anzahl der Br^+ -Ionen im Vergleich zur Anzahl der HBr^+ -Ionen zu überwachen. Für diese Messungen wurden die Drücke der Ionisations- und Reaktionskammer, die Spannungen der Monitorausgänge des linearen und konischen Oktopols und die Laserpulsenergie mit aufgezeichnet.

3.4 Auswertung

Zur Beschreibung der Effizienz von Reaktionen eignen sich die beiden Größen Geschwindigkeitskonstante k und Reaktionsquerschnitt σ . Im Folgenden soll gezeigt werden, auf welchem Weg die beiden genannten Größen aus den experimentellen Daten ermittelt werden können.

Die untersuchten Reaktionen finden zwischen Kationen und Neutralteilchen unter Transfer eines Protons H^+ statt und können zusammenfassend in der allgemeinen Form $AH^+ + B \rightarrow A + BH^+$ ausgedrückt werden. Die Ermittlung von Wirkungsquerschnitten erfolgt aus der experimentell gewonnenen prozentualen Ausbeute (engl: fractional abundance) fa_{HB^+} , welche wie in Gleichung 3.12 aus dem Verhältnis der Ionenintensität des Produktes I_{HB^+} und der Summe der Intensitäten aus Produkt und Edukt gebildet wird.

$$fa_{HB^+} = \frac{I_{HB^+}}{I_{HB^+} + I_{HA^+}} \quad (3.12)$$

Am Beispiel der Reaktion $DBr^+ + CO_2 \rightarrow Br + DOCO^+$ ist in Gleichung 3.13 fa_{DOCO^+} angegeben.

$$fa_{DOCO^+} = \frac{I_{DOCO^+}}{I_{DOCO^+} + I_{D^{79}Br^+} + I_{D^{81}Br^+}} \quad (3.13)$$

Da Brom in einem natürlichen Isotopenverhältnis von ^{79}Br zu ^{81}Br von ca. 1:1 vorkommt, kann Gleichung 3.12 zur folgenden Gleichung 3.14 vereinfacht werden.

$$fa_{DOCO^+} = \frac{I_{DOCO^+}}{I_{DOCO^+} + 2 \cdot I_{D^{81}Br^+}} \quad (3.14)$$

Für die Ionenintensität wird hierbei die Fläche unter dem Peak des Flugzeitspektrums eingesetzt. Ein Beispiel für die beiden Flugzeitspektren, die zur Berechnung von fa_{DOCO^+} nach Gleichung 3.14 benötigt werden, ist in Abbildung 3.25 mit Kennzeichnung der genutzten Fläche gezeigt. Die Aufnahme des Flugzeitspektrums erfolgt für das Ion $D^{81}Br^+$, wie in Abschnitt 4.3.2 erläutert ist. Für die Ermittlung von fa_{HOCO^+} wird analog vorgegangen, wobei hier theoretisch beide Isotopologe verwendet werden können. In

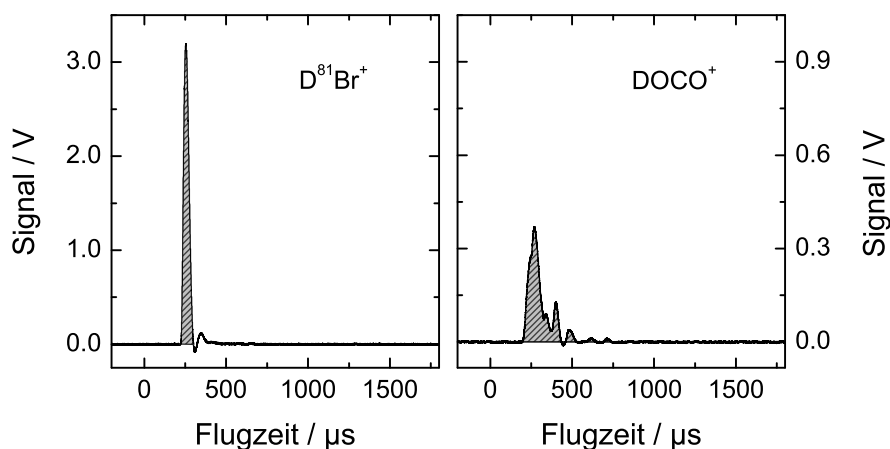


Abb. 3.25: TOF-Spektren der Ionen $D^{81}Br^+$ und $DOCO^+$ bei einer c.m.-Energie von $E_{c.m.} = 1.00$ eV. Die schraffierte Fläche unter den Kurven wird als Ionenintensität in der Berechnung von Wirkungsquerschnitten eingesetzt.

dieser Arbeit wurde in den Messungen zur Bestimmung von Reaktionsquerschnitten das Ion $H^{79}Br^+$ genutzt.

Die Experimente dieser Arbeit werden mit einem Überschuss an dem neutralen Reaktionspartner durchgeführt. Ist die Teilchenzahldichte des Neutramoleküls $[B]$ dabei soviel größer als die der Ionen $[AH^+]$, sodass $[B]_t \approx [B]_0$ ist, kann das Zeitgesetz zweiter Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung 3.15 in ein Zeitgesetz pseudoerster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k' genähert werden.

$$-\frac{dHA^+}{dt} = k[B][HA^+] = k'[HA^+] \quad (3.15)$$

Die Teilchenzahldichte des neutralen Reaktionspartners kann aus dem Druck in der Reaktionskammer $p(RZ)$ über das ideale Gasgesetz in Gleichung 3.7 ermittelt werden. Für beide Reaktionen 1.1 und 1.2 ist $p(RZ) = 1.2 \times 10^{-4}$ mbar, woraus sich bei 300 K eine Teilchenzahldichte $[CO]_0$ von $2.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ergibt. Als Reaktionsvolumen kann man ein Zylindervolumen $V_R = \pi r^2 l$ ansehen, bei dem für l die Reaktionsstrecke von 250 mm eingesetzt wird und r durch den Radius bestimmt ist, auf dem sich die Ionen mit hohen Transversalenergien durch die Reaktionszone bewegen. Hier wurde ein Radius

von 2 mm eingesetzt. In diesem Reaktionsvolumen befinden sich ca. 9×10^{12} Neutralmoleküle, die für die Reaktion mit den HBr^+ - bzw. DBr^+ -Ionen zur Verfügung stehen. Wie groß dagegen die Anzahl dieser Ionen ist, kann nicht genau berechnet werden, da z.B. die Effizienz des REMPI-Prozesses nicht bekannt ist. Aus einer Abschätzung der HBr - bzw. DBr -Neutralmoleküle im Ionisationsvolumen kann aber auf eine maximal mögliche Ionenzahl geschlossen werden. Mithilfe der Beziehung $sr_0 = \lambda \cdot f / \pi \cdot sr$ kann der Strahlradius sr_0 im Laserfokus der Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 269$ nm, der Brennweite $f = 300$ mm und dem Strahlradius $sr = 2$ mm vor der optischen Fokussierlinse mit $sr_0 = 0.013$ mm bestimmt werden [80]. Wird aus dem Radius sr_0 ein kugelförmiges Volumen im Fokus berechnet und zur Sicherheit verzehnfacht, so kann aus dem Druck in der Reaktionszone $p(\text{IZ})$ eine Teilchenzahl von ca. 3×10^4 Molekülen im Laserfokus abgeschätzt werden. Selbst bei vollständiger Ionisation aller Moleküle und anschließender vollständiger Reaktion aller entstandenen HBr^+ - bzw. DBr^+ -Ionen mit CO_2 würde sich die Teilchenzahldichte in der Reaktionszone nicht verändern. Es gilt also $[\text{CO}]_t \approx [\text{CO}_2]_0$ zu jedem Zeitpunkt, wodurch eine Rechtfertigung für die Anwendung der Kinetik pseudoerster Ordnung gegeben ist.

Die Integration der Gleichung 3.15 liefert $k't$

$$k't = -\ln \frac{[\text{HA}^+]}{[\text{HA}^+]_0} = -\ln f_{a_{\text{HA}^+}} \quad (3.16)$$

in Abhängigkeit der prozentualen Ausbeute des Eduktes $f_{a_{\text{HA}^+}}$. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktionen dieser Arbeit kann $f_{a_{\text{HA}^+}}$ in Gleichung 3.16 durch $1 - f_{a_{\text{HB}^+}}$ ausgedrückt werden.

$$k't = -\ln(1 - f_{a_{\text{HB}^+}}) \quad (3.17)$$

Mit $k' = k[\text{B}]$ kann die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k über Gleichung 3.18 ausgedrückt werden.

$$k = -\frac{1}{t} \frac{1}{[\text{B}]} \ln(1 - f_{a_{\text{HB}^+}}) \quad (3.18)$$

Für die Zeit t muss dabei die Zeit t_R eingesetzt werden, die die Ionen zum Durchqueren

der Reaktionsstrecke von $s_R = 25$ cm benötigen, welche gleichbedeutend mit der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit ist.

$$t_R = \frac{s_R}{v_{\text{Lab,HA}^+}} = \frac{s_R}{\sqrt{\frac{2E_{\text{Lab}}}{m_{\text{HA}^+}}}} \quad (3.19)$$

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und dem Reaktionsquerschnitt σ ist in Gleichung 3.20 gegeben.

$$k = \int_0^\infty v_{\text{rel}} \sigma(v_{\text{rel}}) f(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \quad (3.20)$$

Wird jedoch eine Näherung betrachtet, bei der die Ionen als monoenergetisch angesehen werden können, vereinfacht sich die Gleichung 3.20 zu 3.21,

$$\sigma = \frac{k}{v_{\text{c.m.}}} = \frac{k}{v_{\text{Lab,HA}^+}} \quad (3.21)$$

wobei $v_{\text{c.m.}}$ unter Berücksichtigung von ruhenden Neutralteilchen durch die Laborgeschwindigkeit der Ionen $v_{\text{Lab,HA}^+}$ ausgedrückt werden kann.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die ersten Resultate, die mit der modifizierten Apparatur ermittelt wurden, präsentiert und diskutiert. Den Messungen zur Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten und -querschnitten ging eine Optimierung der Einstellungen der Ionenoptik voran (siehe Abschnitt 3.3.5). In diesem Rahmen wurden die optimalen Beschaltungen der elektrostatischen Linsen der Ionisierungszone, des Transfersystems und des Quadrupolmassenspektrometers experimentell ermittelt. Eine wichtige Neuerung der aktuellen Apparatur ist in der Platzierung der Reaktionszone in einem linearen Oktopol zu sehen. Dessen Transmissionseigenschaften sollen im Folgenden gezeigt und diskutiert werden. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der untersuchten Reaktionen 1.1 und 1.2 präsentiert, wobei der Einfluss der Rotation und der Parität des Edukts und die Stoßenergie des Reaktionssystems diskutiert wird. Am Ende des Kapitels werden letztlich Schlussfolgerungen aus dem Vergleich der beiden untersuchten Reaktionen gezogen.

4.1 Transmissionseigenschaften des linearen Oktopols

Im Folgenden sind die Transmissionseigenschaften des linearen Oktopols beschrieben. Die Abbildung 4.1 zeigt das auf den Maximalwert aller Kurven normierte Ionensignal von H^{79}Br^+ -Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien im Laborsystem in Abhängigkeit von der an die Stäbe des linearen Oktopols angelegten Wechselspannung. Die aufgetragenen Kurven sind aus jeweils drei Messkurven gemittelt, wobei alle Messkurven bei vergleichbaren Bedingungen bezüglich der Laserpulsenergie und der Drücke in den Kammern aufgenommen wurden. Der Ort der Ionisation lag 2.2 mm von der L2-Linse entfernt und die Beschaltung der Linsen wurde an die jeweilige kinetische Energie der HBr^+ -Ionen nach Tabelle 3.4 angepasst. Für die niedrigsten angelegten rf-Spannungen ist zunächst für alle Energien ein kaum messbares Ionensignal zu sehen. Darauf folgt ein Anstieg des Signals mit zunehmender rf-Spannung, welches für alle Energien in einem Plateau endet. Dies bedeutet, dass zunächst nur die Ionen den Detektor erreichen, deren Geschwindigkeitskomponente hauptsächlich in der Apparaturachse liegt. Innerhalb

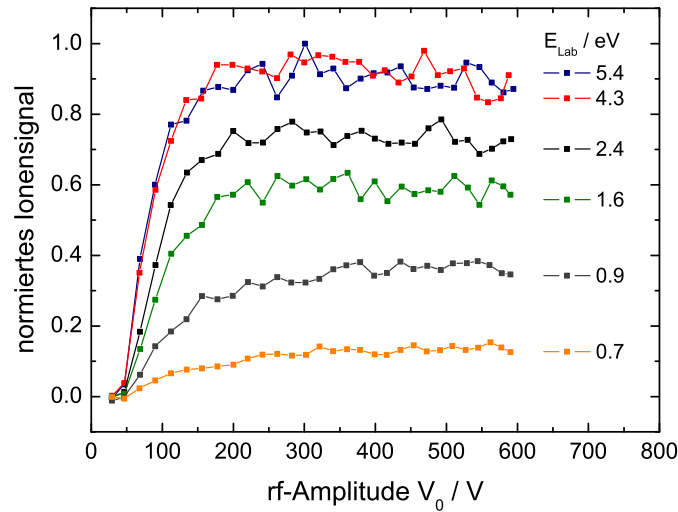


Abb. 4.1: Transmissionsfunktionen des linearen Oktopols für HBr^+ -Ionen, die in der Ionisierungszone gebildet und auf unterschiedliche Laborenergien beschleunigt wurden.

des Anstiegsbereiches der Kurven werden mit größer werdender rf-Spannung immer mehr Ionen mit transversalen Geschwindigkeitskomponenten auf stabilen Bahnen eingefangen, wodurch immer mehr Ionen den Detektor erreichen. Im rf-Amplitudenbereich des Plateaus werden alle Ionen, die den linearen Oktopol betreten, verlustfrei geführt, da eine weitere Erhöhung der rf-Spannung nun nicht weiter zu einer Maximierung des Ionensignals führt.

Die auftretenden Diskriminierungen der HBr^+ -Ionen, die sich in unterschiedlichen Maximalwerten der Kurven für die einzelnen kinetischen Energien widerspiegeln, sind aufgrund des Erreichens eines Plateaus vermutlich auf Verluste in der Ionisierungszone zurückzuführen. Sie stellen somit keine Fehlerquelle für die Untersuchungen zur Effizienz der Reaktionen im Oktopol dar. Ab einer Laborenergie von ca. 2.8 eV, welche für das Reaktionssystem 1.1 einer c.m.-Energie von 1.00 eV entspricht, erreichen die Transmissionsfunktionen einen ähnlichen Maximalwert. Dies ist auch in einer Auftragung des Ionensignals in Abhängigkeit von der Laborenergie der HBr^+ -Ionen in Abbildung 4.2 zu erkennen, bei der im Plateau der Transmissionsfunktionen bei einer rf-Amplitude von ca. 450 V gemessen wurde.

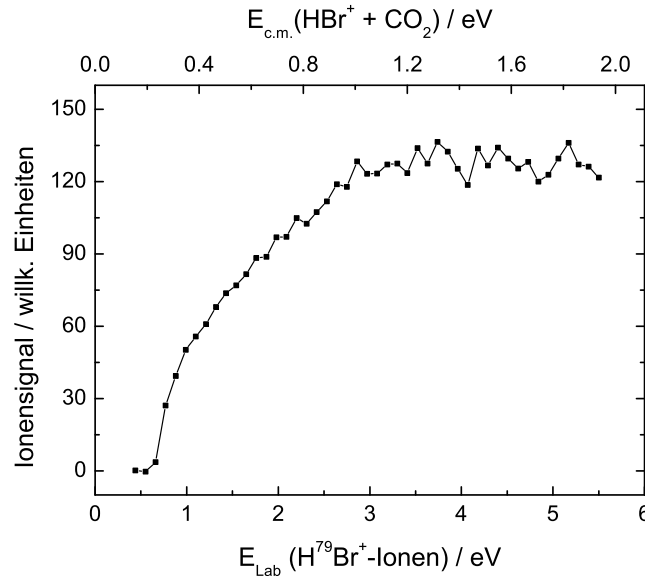


Abb. 4.2: Auftragung des Ionensignals von H^{79}Br^+ in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen im Laborsystem.

Für HBr^+ -Ionen, die in der Ionisierungszone auf 2.4 eV Laborenergie beschleunigt und in den linearen Oktopol transferiert werden, soll eine Abschätzung der maximalen Transversalenergie E_{max} anhand der in Abbildung 4.3 gezeigten Transmissionsfunktion durchgeführt werden. Hierbei wird der Zusammenhang genutzt, dass mit dem Beginn des Plateaus das effektive Potential V_{eff} im linearen Oktopol den Wert der maximalen Transversalenergie E_{max} der Ionen erreicht hat, während im Anstiegsbereich der Kurve V_{eff} kleiner als die Transversalenergie einiger Ionen ist. Um nun den Wert der rf-Spannung zu bestimmen, bei dem das Plateau erreicht ist, wurde die Kurve in einen Anstiegsbereich und ein Plateau eingeteilt, wobei zu Letzterem der Messwertbereich zugeordnet wurde, der die beste Anpassung an eine lineare Funktion mit einer Steigung von null lieferte. Auf diesem Weg wurde eine rf-Amplitude von ca. 160 V ermittelt, bei der der Anstiegsbereich endet. Daraus wurde nach Gleichung 2.20 ein effektives Potential von $V_{\text{eff}} = 0.23 \text{ eV}$ unter der Annahme berechnet, dass sich die Ionen bei stabiler Führung auf einem maximalen Radius von $0.8 r_0$ nach Gleichung 2.25 bewegen. Es muss hierbei beachtet werden, dass die experimentelle Bestimmung der rf-Amplitude nach der in Abschnitt 3.2.1.4 beschriebenen Methode erfolgt, und somit nicht exakt bekannt ist. Dadurch ist der bestimmte Wert

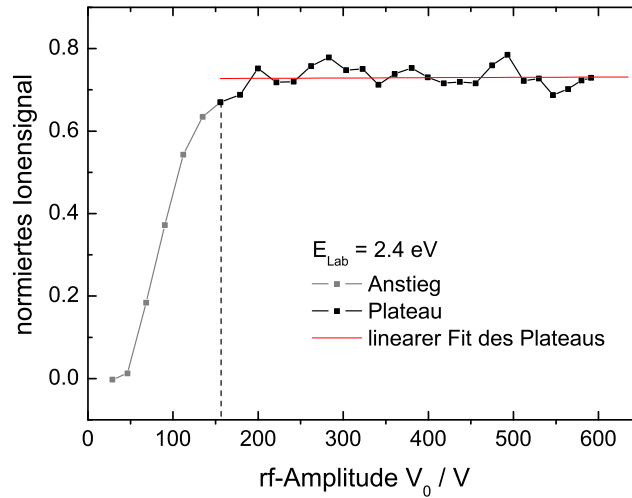


Abb. 4.3: Transmissionsfunktion des linearen Oktopols für HBr^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 2.4 eV mit einer Einteilung der Kurve in einen Anstiegsbereich und ein Plateau.

mit einem Fehler behaftet. Die obige Bestimmung der maximalen Transversalenergie von $E_{\text{max}} = V_{\text{eff}}(V_0 = 160 \text{ V}) = 0.23 \text{ eV}$ ist also als eine Abschätzung anzusehen, zeigt aber, dass die für die Planung des Ionenführungssystems verwendete maximale Transversalenergie von 0.5 eV passend gewählt wurde.

Wie für die Eduktionen beschrieben, weisen auch die Transmissionsfunktionen des Produktes ein Plateau auf. In Abbildung 4.4 sind die Ionensignale des Produktions HOCO^+ für drei verschiedene c.m.-Energien gegen die rf-Amplitude aufgetragen. Die Messdaten wurden unter Bedingungen aufgenommen, die für die Ermittlung der Wirkungsquerschnitte gelten und ein Ionensignal des Eduktes von einem willkürlichen Wert von ca. 100 vorsehen (vgl. Abschnitt 3.3.6), wie als Beispiel anhand der Transmissionskurve von HBr^+ bei $E_{\text{c.m.}} = 0.85 \text{ eV}$ zu sehen ist. Auch für das HOCO^+ -Ion weist der Kurvenverlauf einen Bereich steigenden Ionensignals mit zunehmender rf-Amplitude und einen Bereich auf, in dem das Ionensignal konstant mit größer werdender rf-Amplitude ist. Dies bedeutet, dass bei Messungen mit einer rf-Amplitude von ca. 450 V sowohl die Edukte als auch die Produkte verlustfrei im linearen Oktopol geführt werden.

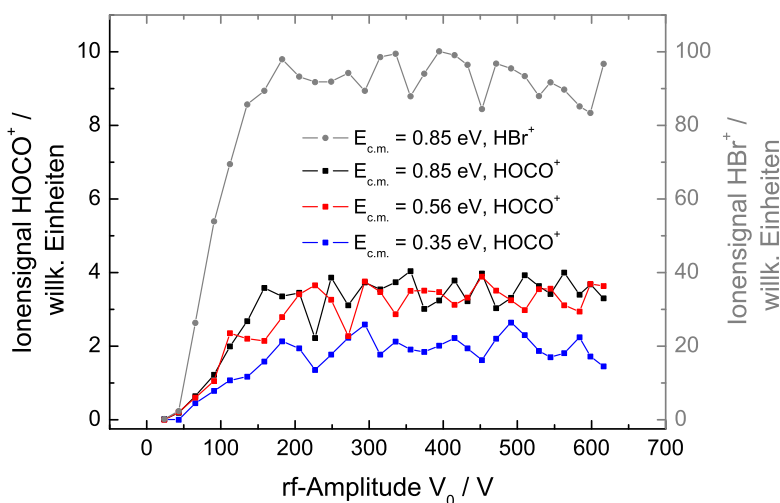


Abb. 4.4: Transmissionsspektren des linearen Oktopols für das in der Reaktionszone bei unterschiedlichen c.m.-Energien unter Reaktionsbedingungen (vgl. Abschnitt 3.3.6) gebildete Produkt HOCO^+ . Zum Vergleich ist die Transmissionskurve von HBr^+ für $E_{\text{c.m.}} = 0.85 \text{ eV}$ unter Reaktionsbedingungen abgebildet.

Beim Vergleich der Transmissionsspektren der aktuellen Apparatur mit denen des zuvor verwendeten Aufbaus, werden die fokussierenden Eigenschaften des in [27] eingesetzten Drahtvierpols (DVP) ersichtlich. In Abbildung 4.5 (a) ist das Ionensignal des Eduktes HBr^+ der Reaktion 1.1 in Abhängigkeit der rf-Amplitude V_0 zu sehen. Auch in diesem Fall gibt es zunächst einen Anstiegsbereich, in dem mit steigender rf-Spannung mehr Ionen auf stabile Bahnen gebracht werden. Zusätzliche zeigt der Kurvenverlauf aber Oszillationen, die darauf zurückzuführen sind, dass die Ionen bei einer Fokussierung auf den Ausgang des DVP idealerweise nicht diskriminiert werden und dadurch ein maximales Ionensignal erreicht wird. Daneben gibt es Bereiche, in denen durch die ungünstige Fokussierung weniger Ionen aus dem DVP geführt und detektiert werden. Die Anzahl und Lage der Oszillationen sind neben der Masse des Ions auch abhängig von der kinetischen Energie. Das Produkt HOCO^+ entsteht während der Reaktion nicht an einer definierten Stelle, sondern verteilt über einen Bereich der Reaktionsstrecke. Dadurch gibt es auch keine Punkte im weiteren Verlauf der Ionentrajektorien, auf die eine Fokussierung der Produktionen erfolgt, wodurch die Form des Transmissionsspektrums

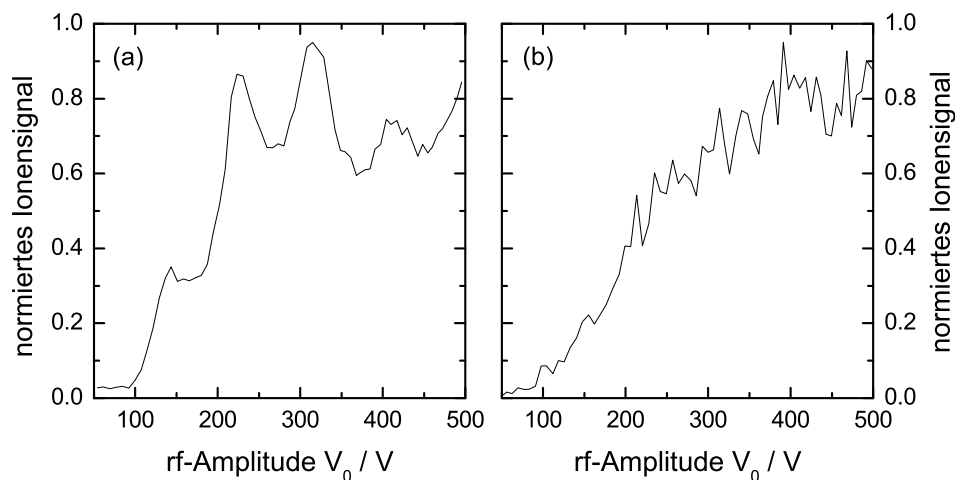


Abb. 4.5: Transmissionsspektren des Eduktes (a) und des Produktes (b) der Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$ für eine Stoßenergie von $E_{\text{c.m.}} = 0.84 \text{ eV}$ ($E_{\text{lab}}(\text{HBr}^+) = 2.4 \text{ eV}$) aufgenommen mit der in [27] beschriebenen Apparatur. Der dort verwendete Drahtvierpol wurde mit einer Frequenz von 5 MHz betrieben, nach [27]

in Abbildung 4.5 (b) zustande kommt. Weiterhin ist ersichtlich, dass in dem untersuchten rf-Spannungsbereich kein eindeutiges Plateau für das Ionensignal des Produktes erreicht wird. Beim direkten Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 4.5 wird nun ersichtlich, dass die rf-Amplituden, die eine maximale Anzahl an Ionen zum Detektor führen, für das Edukt- und Produktion nicht übereinstimmen. Hierbei wird die Überlegenheit eines Oktopols als Ionenführungssystem für ein Experiment zur Bestimmung von Reaktionseffizienzen sichtbar, da sowohl für das Edukt- als auch das Produktion in einem Plateau gemessen werden kann.

Wie in der Auftragung des Ionensignals von HBr^+ in Abhängigkeit von dessen kinetischer Energie im Laborsystem in Abbildung 4.2 zu sehen ist, sinkt die Ionenintensität bei Verringerung von E_{lab} unterhalb von einem Wert von 0.77 eV stark ab. Für die in dieser Arbeit untersuchten endothermen Reaktionen 1.1 und 1.2 bedeutet dies, dass es bei kleinen Eduktionensignalen umso schwerer wird, ausreichend hohe Messsignale für das Produkt zu erhalten. Das Absinken des HBr^+ -Ionensignals bei einer Energieverringern von $E_{\text{lab}} = 0.77$ auf 0.66 eV (entspricht $E_{\text{c.m.}} = 0.27 \text{ eV}$ auf 0.23 eV) um 87%

bedeutet, dass unter den in dieser Arbeit verwendeten Messbedingungen eine Grenze des Experimentes erreicht wird. Da aber auch für eine Energie von $E_{\text{lab}} = 0.5 \text{ eV}$ ein Plateau in der Transmissionskurve erhalten wird, ist eine unvollständige Führung von Ionen mit kleiner kinetischer Energie im linearen Oktopol nicht als Ursache der geringen Ionensignale anzusehen.

Für die hier verwendeten Messbedingungen (siehe Abschnitt 3.3.6) waren Laserenergien von $90 \mu\text{J}$ für den untersuchten Stoßenergie- und Rotationsenergiebereich ausreichend. Da das Lasersystem aber Strahlung von weitaus mehr Energie zur Verfügung stellen kann, könnten durch experimentelle Bedingungen mit höherer Laserintensität kleinere Energiebereiche zugänglich sein. Hierbei ist aber vorab eine Überprüfung der veränderten Messbedingungen auf das Auftreten von Nebenreaktionen, Einflüsse des Coulomb-effektes bei der Ionisation oder auf vorliegende Einzelstossbedingungen notwendig.

4.2 Die Reaktion von $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0, N^+)$ mit CO_2

Die erste vorgestellte Reaktion ist der Protonentransfer vom HBr^+ -Ion auf den neutralen Reaktionspartner Kohlenstoffdioxid. Bei der Reaktion entsteht das Neutralteilchen Br und das Ion HOCO^+ . Die Protonierung von CO_2 an einem der beiden Sauerstoffatome ist dabei gegenüber der Protonierung am Kohlenstoffatom begünstigt [81], wodurch die Schreibweise HOCO^+ die Struktur des Ions besser wiedergibt als CO_2H^+ . Das planare HOCO^+ -Ion verfügt nach [82] über einen O-C-O-Winkel von 174° und einen H-O-C-Winkel von 118° , wobei die trans-Form aus energetischen Gründen begünstigt ist. Weitere molekulare Parameter dieses Ions sind von W. Beichel in [79] zusammengestellt.

Wie bereits im Abschnitt 2.1 erwähnt, kann das HBr^+ -Ion mittels REMPI in zwei verschiedenen Spinbahnzuständen erzeugt werden. Dabei ist die Reaktion 1.1 des energetisch niedriger liegenden Spinbahnzustandes $^2\Pi_{3/2}$ mit 66 meV endotherm.



Die angegebene Reaktionsenthalpie stammt dabei aus tabellierten Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer. Die nach dem Satz von Hess aus den in Tabelle 4.1 angegebenen Werten ermittelte Reaktionsenthalpie soll hierbei die experimentellen Bedingungen, unter denen die Reaktion stattfindet, mit aufgreifen. Da die HBr^+ -Ionen durch den REMPI-Prozess nahezu rotationskalt erzeugt werden können, scheint hier der Einsatz von $\Delta_{\text{f}}H(\text{HBr}^+)$ für 0 K sinnvoll. Durch die Reaktion mit thermalisierten Kohlenstoffdioxidmolekülen wird angenommen, dass auch die Produkte einer thermischen Energieverteilung unterliegen werden. Aus diesem Grund wird für die Produkte und CO_2 der Standardbildungsenthalpiewert für 298 K verwendet. Die Rotationsenergie, die die Ionen im REMPI-Prozess erhalten und die kinetische Energie, die durch das elektrische Zugfeld zugeführt wird, können dann als zusätzliche Energiebeiträge gesehen werden. Nach Gleichung 4.1 ergibt sich für die Reaktionsenthalpie ΔH_{R}

$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta_{\text{f}}H_{298\text{K}}(\text{HOCO}^+) + \Delta_{\text{f}}H_{298\text{K}}(\text{Br}) - \Delta_{\text{f}}H_{0\text{K}}(\text{HBr}^+) - \Delta_{\text{f}}H_{298\text{K}}(\text{CO}_2) \quad (4.1)$$

der in Gleichung 1.1 genannte Wert.

Tabelle 4.1: Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer.

Temperatur	$\Delta_f H(\text{HBr}^+) [83]$	$\Delta_f H(\text{CO}_2) [83]$	$\Delta_f H(\text{HOCO}^+) [84]$	$\Delta_f H(\text{Br}) [83]$
0 K	1096 kJ/mol	-393.14 kJ/mol	590 kJ/mol	117.9 kJ/mol
298 K	1089 kJ/mol	-393.51 kJ/mol	597 kJ/mol	111.9 kJ/mol

4.2.1 Rotationsabhängigkeit des Protonentransfers

Der Protonentransfer auf Kohlenstoffdioxid wurde für HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand untersucht, die über die Pumplinien R(1) bis R(8) erzeugt wurden. Dies entspricht nach Tabelle 2.3 mittleren Rotationsenergien von 1.4 bis 66.3 meV. Des Weiteren wurden die Ionen in der Ionisierungszone auf verschiedene kinetische Energien beschleunigt, die für das Reaktionssystem c.m.-Energien von 0.35, 0.43, 0.56, 0.85 und 1.00 eV bedeuten. Die Kombination von jeder kinetischen Energie mit jeder mittleren Rotationsenergie wurde jeweils durch fünf Messungen an verschiedenen Messtagen ermittelt. Dabei wurde bei einer festen kinetischen Energie nacheinander die Pumplinie variiert. Die folgende Abbildung 4.6 zeigt die fünf Messreihen für die c.m.-Energie von 0.56 eV. Aufgetragen ist der Wirkungsquerschnitt σ gegen die mittlere Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$. Zur

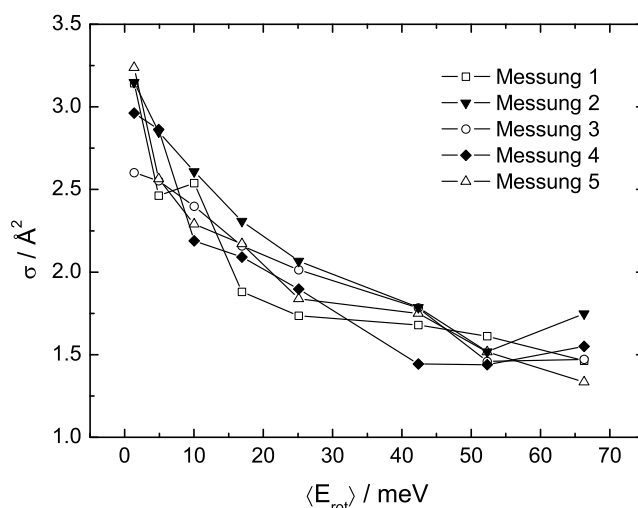


Abb. 4.6: Auftragung der Wirkungsquerschnitte der Reaktion 1.1 gegen die mittlere Rotationsenergie für $E_{\text{c.m.}} = 0.56$ eV.

Führung des Auges sind die gemessenen Werte jeder Messreihe verbunden dargestellt, wodurch jedoch kein physikalischer Zusammenhang aufgezeigt werden soll. Wie in der Abbildung zu sehen ist, nimmt die Effektivität der Reaktion mit steigender Rotationsenergie ab, was sich in einem sinkenden Wirkungsquerschnitt ausdrückt. Die Standardabweichung beträgt für diese Kollisionsenergie maximal 10%. Wie die gemittelte Kurve der Messungen aus Abbildung 4.6 durch die in Fehlerbalken dargestellten Standardabweichungen in Abbildung 4.7 zeigt, liegen teilweise Messpunkte innerhalb der Standardabweichung des Nachbarmesspunktes. Der allgemeine Trend der Kurve, der einen Abfall des Wirkungsquerschnittes um ca. 50% ausmacht, ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt als die Standardabweichung. Für die Wirkungsquerschnitte der anderen Stoßenergien wurden Standardabweichungen im Bereich von 5 - 20% ermittelt. Um die Verläufe der gegenübergestellten Kurven besser erkennen zu können, wurde in den folgenden Abbildungen 4.8 und 4.9 auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

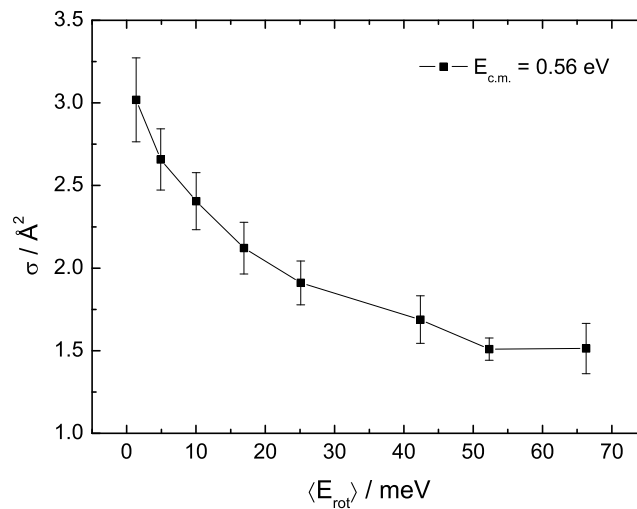


Abb. 4.7: Auftragung der gemittelten Wirkungsquerschnitte aus der Abbildung 4.6 gegen die mittlere Rotationsenergie für $E_{\text{c.m.}} = 0.56 \text{ eV}$. Die Fehlerbalken stellen die absolute Standardabweichung des Wirkungsquerschnittes dar.

Die Abbildung 4.8 zeigt, dass für alle untersuchten Stoßenergien ein reaktionshemmender Einfluss durch zunehmende Rotationsanregung zu verzeichnen ist. Allerdings ist dieser in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie unterschiedlich stark ausgeprägt. So zeigen die

Wirkungsquerschnitte der Reaktion bei den kinetischen Energien $E_{\text{c.m.}} = 1.00$ eV und 0.85 eV eine Abnahme von ca. 55%, während der Wirkungsquerschnitt für die Energie $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV nur um ca. 35% im betrachteten E_{rot} -Bereich abfällt.

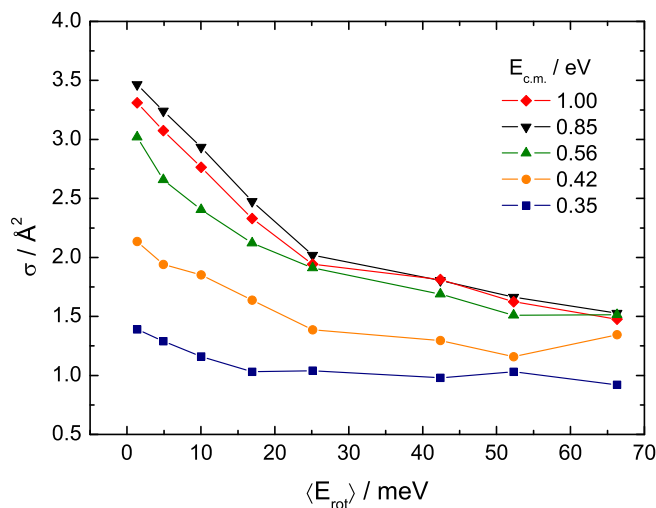


Abb. 4.8: Auftragung der gemittelten Wirkungsquerschnitte für verschiedene Stoßenergien als Funktion der Rotationsenergie.

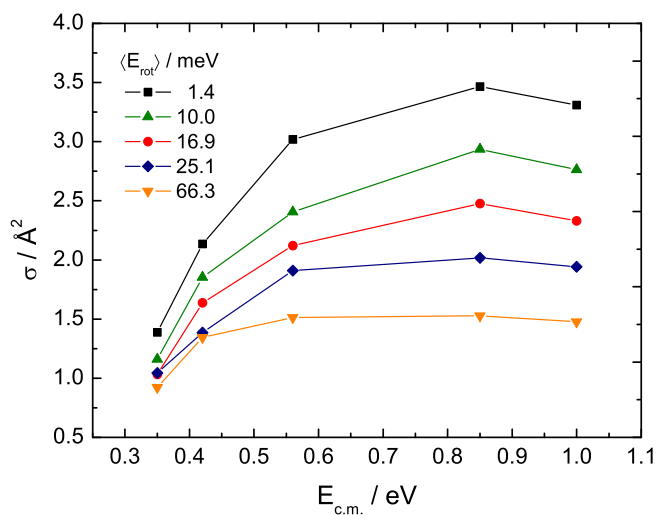


Abb. 4.9: Auftragung der gemittelten Wirkungsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie $E_{\text{c.m.}}$.

Wie weiterhin aus der Abbildung 4.8 zu sehen ist, liegen die Kurven der einzelnen Stoßenergien bei unterschiedlichen absoluten Wirkungsquerschnitten. Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Stoßenergie wird dabei in der Auftragung 4.9 deutlich, bei der ein Teil der Messdaten als Funktion von $E_{c.m.}$ aufgetragen ist. Hierbei zeigt sich, dass die Stoßenergie zunächst einen fördernden Einfluss auf die Effektivität der Reaktion hat, bis ein Plateau erreicht wird, in dem keine weitere Erhöhung des Wirkungsquerschnittes durch eine zunehmende kinetische Energie möglich ist. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Reaktion im Rahmen der untersuchten Bedingungen am effektivsten für nahezu rotationskalte Ionen mit hoher kinetischer Energie abläuft.

Mit dem in [27] beschriebenen Aufbau wurden von S. Athenstädt die absoluten Wirkungsquerschnitte der Reaktion 1.1 für die Stoßenergien 0.28, 0.35, 0.42, 0.56, 0.7 und 0.85 eV für die Pumplinien R(1) bis R(5), was mittleren Rotationsenergien von 1.4 bis 25.1 meV entspricht, ermittelt [26]. Weiterhin stehen relative Wirkungsquerschnitte für die Stoßenergien 0.41, 0.86 und 1.09 eV über einen Bereich von 1.4 bis 25.1 meV mittlerer Rotationsenergie, gemessen im Rahmen der Diplomarbeit von L. Paetow, zur Verfügung [28].

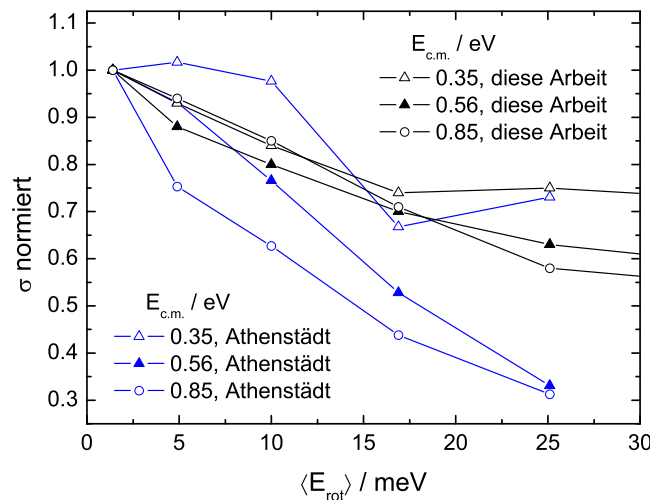


Abb. 4.10: Vergleich der normierten Wirkungsquerschnitte aus [27] und dieser Arbeit für die Reaktion 1.1.

In Abbildung 4.10 sind die normierten Werte der hier vorliegenden Arbeit mit den normierten Werten von Athenstädt als Funktion der mittleren Rotationsenergie gegenübergestellt, um die Ausprägung der Rotationsabhängigkeit zu vergleichen. Die Normierung erfolgte dabei jeweils auf den Wert des Wirkungsquerschnittes für die mittlere Rotationsenergie von $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 1.4$ meV. Die absoluten Werte beider Arbeiten liegen im Bereich gleicher Größenordnung, unterscheiden sich aber ungefähr um einen Faktor 2. Wie zu erkennen ist, zeigen die relativen Kurven der Stoßenergie $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV eine gute Übereinstimmung. Die Abnahme des Wirkungsquerschnittes bei einer Erhöhung der Rotationsenergie von 1.4 auf 25.1 meV liegt bei Athenstädts Werten bei 27%, während die Abnahme in dieser Arbeit 25% beträgt. Für die beiden höheren verglichenen Stoßenergien ist der Verlauf aber unterschiedlich steil. Während der Wirkungsquerschnitt in dieser Arbeit um ca. 40% abfällt, sind es bei Athenstädt fast 70%. Diese stärkere Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie konnte bereits in der Arbeit von L. Paetow nicht verifiziert werden. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist,

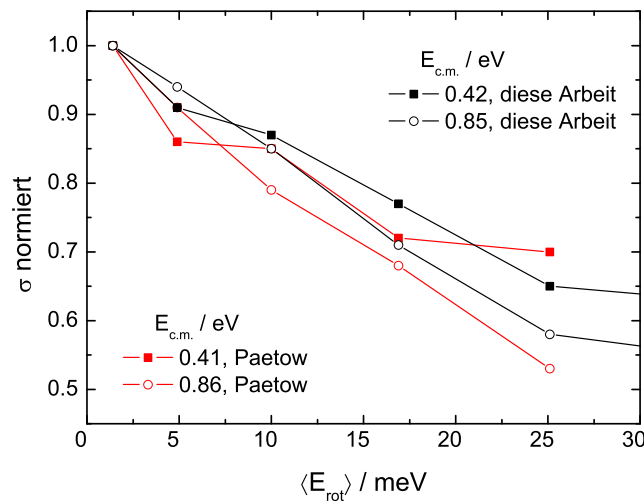


Abb. 4.11: Vergleich der normierten Wirkungsquerschnitte aus [28] und dieser Arbeit für die Reaktion 1.1.

stimmen aber die relativen Wirkungsquerschnitte für die zwei verglichenen Stoßenergien zwischen Paetows und dieser Arbeit sehr gut überein.

Weiterhin wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2\text{H}^+ + \text{Br}$ von Ferguson und Mitarbeitern zum Vergleich herangezogen [85]. Die Erzeugung der HBr^+ -Ionen erfolgte dort in einer Elektronenstoß-Ionisationsquelle und die Bestimmung der Reaktionskonstante wurde in einem SIFT-Experiment (Selected Ion Flow Drift Tube) bei 300 K unter thermischen Bedingungen durchgeführt. Für diese Temperatur ist nach $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 2 \frac{1}{2} k_B T = 25.9 \text{ meV}$ eine mittlere Rotationsenergie berechenbar. Dies ermöglicht einen Vergleich mit Daten der hier vorgelegten Arbeit, sowie Daten von Athenstädt für jeweils $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 25.1 \text{ meV}$.

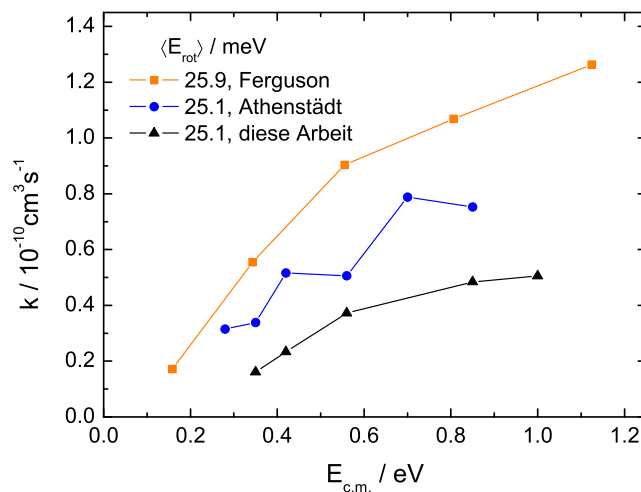


Abb. 4.12: Vergleich der absoluten Geschwindigkeitskonstanten aus [85], [27] sowie dieser Arbeit für die angegebenen mittleren Rotationsenergien.

In der Abbildung 4.12 sind die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Stoßenergie für die Werte von Ferguson bei Raumtemperatur, sowie die Werte von Athenstädt und dieser Arbeit für die mittlere Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 25.1 \text{ meV}$, welche die Ionen auf der R(5)-Pumplinie erhalten, dargestellt. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass hier ein Vergleich zwischen thermalisierten HBr^+ -Ionen mit einer Verteilung über viele Rotationsniveaus mit zustandsselektierten HBr^+ -Ionen in nur zwei dominanten Rotationsniveaus angestellt wird. Zunächst ist für alle drei Experimente ein übereinstimmender Verlauf der Geschwindigkeitskonstante mit der c.m.-Energie zu erkennen. Dieser steht im Einklang damit, dass der Protonentransfer als endotherm angenommen wird. Bei

der Betrachtung der absoluten Werte von k werden dagegen Unterschiede deutlich. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit zu denen von Athenstädt unterscheiden sich um den Faktor 2 und zu denen aus Fergusons Arbeit um den Faktor 2.5.

An dieser Stelle sollen neben dem Vergleich der Daten auch die Eigenschaften der apparativen Entwicklungsstufen zum Zeitpunkt der Datenermittlung der zustandsselektiven Experimente verglichen werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der experimentelle Aufbau dieser Arbeit als eine Weiterentwicklung der in [27] und [28] verwendeten Aufbauten zu sehen ist. Zu den verbesserten Apparaturkomponenten zählt zum einen ein Oktopol-Ionenführungssystem. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, verfügt der Achtpol über Transmissionseigenschaften, bei denen über einen weiten rf-Spannungsbereich ein konstantes Ionensignal für Edukt- und Produktionen erhalten wird. Die Transmissionseigenschaften des in [27] verwendeten Vierpol-Ionenführungssystems in der Abbildung 4.5 zeigen dagegen, dass Edukt- und Produktionen dort unterschiedliche rf-Amplituden zur maximalen Führung benötigen. Damit sind identische Messbedingungen für das Produkt und das Edukt während der Bestimmung von Reaktionseffizienzen, wie in dieser Arbeit für den Oktopol beschrieben, nicht realisierbar. Dadurch zeigt sich die Überlegenheit des Oktopols für den Einsatz als Reaktionszone. Zum anderen ist eine Verbesserung der Apparatur in der sehr gut abgegrenzten Reaktionszone zu sehen. Dabei wurde das in der vorangegangenen Entwicklungsstufe des Aufbaus noch in der Reaktionszone befindliche Transferlinsensystem an das Ende des Oktopols gestellt. Dadurch und durch die zusätzliche Konstruktion einer Oktopolausgangszone werden Stöße bei undefinierten Kollisionsenergien minimiert. Durch die Erweiterung der Ionisierungszone um eine Einzellinse wurde der Transfer der erzeugten Molekülionen in den Oktopol und damit in die Reaktionszone verbessert. Dadurch wurde die absolute Ionentransmission der Apparatur erhöht und die benötigte Laserpulsenergie des Ionisierungsprozesses stark verringert.

Neben den zuvor genannten Appatureigenschaften, die eine präzise Bestimmung von Reaktionseffizienzen ermöglichen, müssen auch die apparativen Einflüsse diskutiert werden, die möglicherweise Auswirkungen auf die absoluten Wirkungsquerschnitte haben. Hier ist eine massenabhängige Apparatfunktion denkbar, die beispielsweise durch unterschiedliche Transmissionseigenschaften im Quadrupolmassenspektrometer geprägt

ist, und welche bei Ionen in einem Massenbereich von 45 bis 82 u deutlich werden. Eine solche Apparatefunktion konnte innerhalb dieser Arbeit, aber auch in [27], nicht bestimmt werden.

4.2.2 Einfluss der Parität auf die Reaktivität der $\text{HBr}^+ (^2\Pi_{3/2})$ -Ionen

Die im REMPI-Prozess entstehenden HBr^+ -Ionen werden, wie in Kapitel 2.1.6 gezeigt, überwiegend mit positiver oder negativer Parität gebildet. Aufgrund der Rotationsniveaus des $^1\Sigma^+$ -Grundzustandes von HBr^+ mit abwechselnd positiver und negativer Parität in Kombination mit den Auswahlregeln der Ionisation werden über die Pumplinienpaare S(n) und R(n+1) Ionen erzeugt, die sich nur darin unterscheiden, dass Niveaus mit entgegengesetzte Parität hauptsächlich besetzt sind. Wie die Abbildung 2.8 zeigt, sind Verteilungen über die Rotationsniveaus für die Ionen, die über die S(2)- und R(3)-Pumplinie erzeugt wurden, sehr ähnlich. Auch die mittleren Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle(\text{S}(2)) = 10.6 \text{ meV}$ und $\langle E_{\text{rot}} \rangle(\text{R}(3)) = 10.0 \text{ meV}$ sowie die mittleren Rotationsquantenzahlen $\langle N^+ \rangle(\text{S}(2)) = 2.7$ und $\langle N^+ \rangle(\text{R}(3)) = 2.6$ stimmen sehr gut überein. Somit eignet sich der Vergleich der Wirkungsquerschnitte des Protonentransfers 1.1 von Ionen, die über eben solche Pumplinienpaare erzeugt wurden, um eine Information über den Einfluss der Parität auf die Effizienz der Reaktion zu erwerben.

Tabelle 4.2: Wirkungsquerschnitte σ der Reaktion von HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinienpaare R(1) und S(0) sowie R(3) und S(2) erzeugt wurden, mit CO_2 für verschiedene Stoßenergien. In der Spalte *sd* ist die Standardabweichungen der Wirkungsquerschnitte angegeben. (*) angegeben ist die dominierende Parität)

Pumplinie	R(1)		S(0)		R(3)		S(2)	
Parität*	(+)		(-)		(+)		(-)	
$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
0.35	1.39	0.29	1.34	0.17	1.16	0.07	1.22	0.09
0.42	2.14	0.11	2.05	0.21	1.85	0.11	1.78	0.19
0.56	3.02	0.25	3.01	0.34	2.41	0.17	2.50	0.18
0.85	3.47	0.30	3.48	0.10	2.94	0.16	3.00	0.12
1.00	3.31	0.19	3.07	0.29	2.76	0.42	2.69	0.19

Die Tabelle 4.2 zeigt die Wirkungsquerschnitte σ der Reaktion von HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinienpaare R(1) und S(0) erzeugt wurden, mit CO_2 . Für die untersuchten Stoßenergien ist kein Einfluss der Parität zu erkennen, da die Wirkungsquerschnitte der zu vergleichenden Paare innerhalb der Messungenauigkeit identisch sind. Dieses Ergebnis bestätigt Untersuchungen von Paetow für die Reaktion auf den Pumplinien R(1) und S(0) [28]. Des Weiteren wird gezeigt, dass auch Untersuchungen auf der R(3)- und S(2)-Pumplinie über den Stoßenergiebereich von 0.35 bis 1.00 eV keinen Hinweis auf einen Einfluss der Parität auf die Effizienz des Protonentransfers liefern. Diese Ergebnisse legitimieren weiterhin die Verwendung von experimentell ermittelten Besetzungsverteilungen des S-Zweiges für die höheren Pumplinien des R-Zweiges, wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben.

4.3 Die Reaktion von $\text{DBr}^+ (^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0, N^+)$ mit CO_2

Im Folgenden werden die Ergebnisse des erstmals untersuchten Deuteronentransfers von zustandsselektiert erzeugten DBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand auf Kohlenstoffdioxid vorgestellt. Dem voran wird die Beschreibung des experimentell ermittelten REMPI-Spektrums über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand gestellt.

4.3.1 Das REMPI-Spektrum von DBr über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand

Der $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand von DBr wird über zwei resonant aufgenommene Photonen erreicht. Mithilfe eines dritten Photons erfolgt die Ionisation, wodurch insgesamt ein (2+1)-REMPI-Prozess stattfindet. Um nun Ionen in definierten Rotationszuständen zu erzeugen, müssen die Banden des Spektrums den möglichen Zweiphotonenübergängen zugeordnet werden. Aus der Literatur ist die Einphotonenwellenlänge des $\text{R}(1)$ -Übergangs mit 269.182 nm bekannt [33]. Des Weiteren kann aus den tabellierten Rotationskonstanten $B_{v=0}(^1\Sigma^+) = 4.204 \text{ cm}^{-1}$ und $B_{v=0}(f^3\Delta_2) = 4.204 \text{ cm}^{-1}$ und der Energie des 0-0-Übergangs $\tilde{\nu}_{00} = 74263.1 \text{ cm}^{-1}$ [36] ein theoretisches REMPI-Spektrum abgeschätzt werden. So wird z.B. die $\text{Q}(2)$ -Pumplinie bei einer Einphotonenwellenlänge von ca. 269.231 nm und einem Abstand zur folgenden Q-Linie von nur 1 pm erwartet. Zwischen $\text{Q}(9)$ und $\text{Q}(10)$ sollte sich der Abstand der Linien auf 3 pm erhöhen. Der R-Zweig sollte bei 269.170 nm mit der $\text{R}(1)$ -Linie beginnen und Abstände zwischen den einzelnen Linien von ca. 32 pm aufweisen. Das REMPI-Spektrum von D^{81}Br in der Abbildung 4.13 wurde über einen Wellenlängenbereich von 269.28 bis 268.84 nm aufgenommen. Neben dem Q-Zweig kann der R-Zweig und ein Ausschnitt des S-Zweiges anhand der relativen Lage der Peaks zueinander in diesem Abschnitt zugeordnet werden. Für das dargestellte REMPI-Spektrum wurde eine Wellenlängenkorrektur auf den Literaturwert für die $\text{R}(1)$ -Linie durchgeführt.

Die Linien des Q-Zweiges liegen aufgrund der ähnlichen Rotationskonstanten zwischen Grundzustand und Rydbergzustand erwartungsgemäß eng beieinander und können mit dem verwendeten Lasersystem nicht aufgelöst werden, um einzelne Peaks zu erkennen.

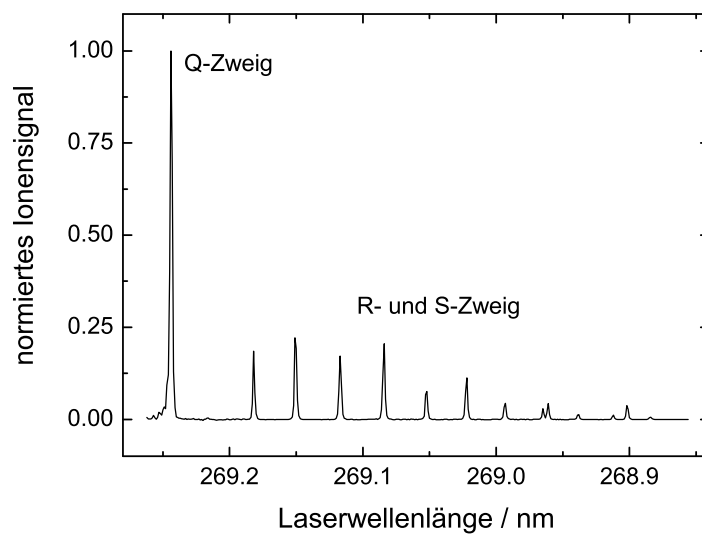


Abb. 4.13: D^{81}Br -REMPI-Spektrum über den $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+$ Übergang

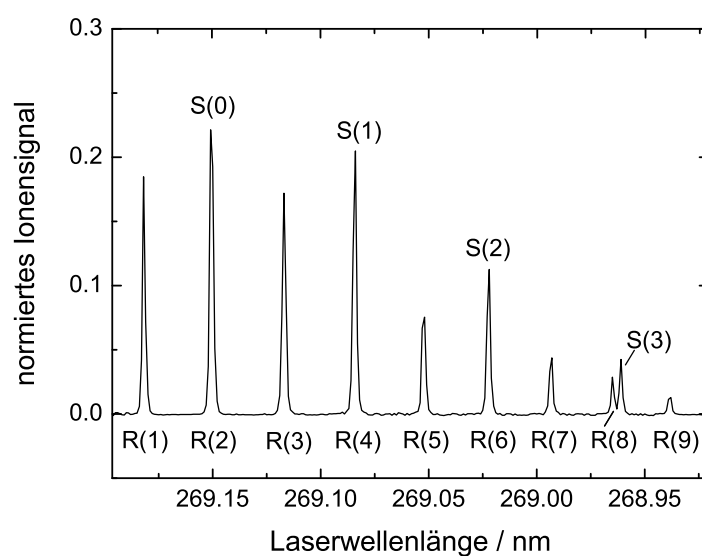


Abb. 4.14: Vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 4.13

Bei der Betrachtung des Ausschnittsspektrums in Abbildung 4.14 sind die einzelnen Linien des R- und S-Zweiges zugeordnet. Es fällt dabei auf, dass die Linien R(2) und S(0), R(4) und S(1) sowie R(6) und S(2) zusammenfallen. Der Grund für diese Beson-

derheit im Spektrum liegt in den sehr nah beieinander liegenden Werten der Rotationskonstanten von Grund- und Rydbergzustand. Erst ab den voneinander getrennt aufgelösten Linien R(8) und S(3) ist der Einfluss der nur geringfügig verschiedenen Rotationskonstanten merkbar. Als Konsequenz daraus stehen die zusammenfallenden Linien nicht als Pumplinien zur Erzeugung zustandsselektiver Ionen zur Verfügung. DBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand wurden in dieser Arbeit über die Pumplinien R(1), R(3), R(5), R(7), R(8) und R(9), sowie S(4) erzeugt. Die S(4)-Pumplinie ermöglicht dabei die Erzeugung von Ionen mit einer Besetzungsverteilung, die der Verteilung der über die R(5)-Pumplinie erzeugten Ionen mit entgegengesetzter Parität entspricht.

4.3.2 Eigenschaften des Deuteronentransfers

Die Reaktion von $\text{DBr}^+(^2\Pi_{3/2})$ -Ionen mit CO_2 verläuft nach der folgenden Reaktionsgleichung 1.2 unter Bildung des Neutralteilchens Br und des Ions DOCO^+ .¹



Für diese Reaktion stehen keine experimentellen Daten für die Standardbildungsenthalpien von DBr^+ und DOCO^+ zur Verfügung, um daraus die Reaktionsenthalpie zu berechnen. Da aber der Unterschied in der Reaktionsenthalpie zwischen dem Deuteronentransfer und dem Protonentransfer hauptsächlich durch die Nullpunktsenergieunterschiede von HBr^+ und DBr^+ bzw. HOCO^+ und DOCO^+ bestimmt sein sollte, wird auch der Deuteronentransfer als schwach endotherme Reaktion erwartet.

Das unter Reaktionsbedingungen aufgenommene Massenspektrum in Abbildung 4.15 zeigt bei den m/z -Verhältnissen von 81 und 83 zwei Peaks ähnlicher Größe, die auf die Ionen D^{79}Br^+ und D^{81}Br^+ zurückzuführen sind. Wie in Kapitel 2.1.2 für den (2+1)-REMPI-Prozess von HBr über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand beschrieben, entsteht auch für den REMPI-Prozess von DBr über den gleichen Zwischenzustand eine geringe Anzahl an Br^+ -Ionen. Diese ist, wie anhand des $^{79}\text{Br}^+$ -Peaks zu sehen ist, gegenüber der Anzahl an HBr^+ -Ionen gering. Der Peak des $^{81}\text{Br}^+$ -Ions fällt mit dem Peak des D^{79}Br^+ -Ions zusammen. Als Konsequenz daraus müssen Untersuchungen zur Ermittlung

¹Molekulare Parameter des DOCO^+ -Ions sind in [79] zusammengestellt.

von Wirkungsquerschnitten der Reaktion 1.2 auf dem D^{81}Br^+ -Peak durchgeführt werden. Einen weiteren Einfluss auf die Reaktion hat das Br^+ -Ion nicht, da es nicht mit den Reaktionsteilnehmern reagiert. Das Verhältnis zwischen gebildeten DBr^+ - und Br^+ -Ionen

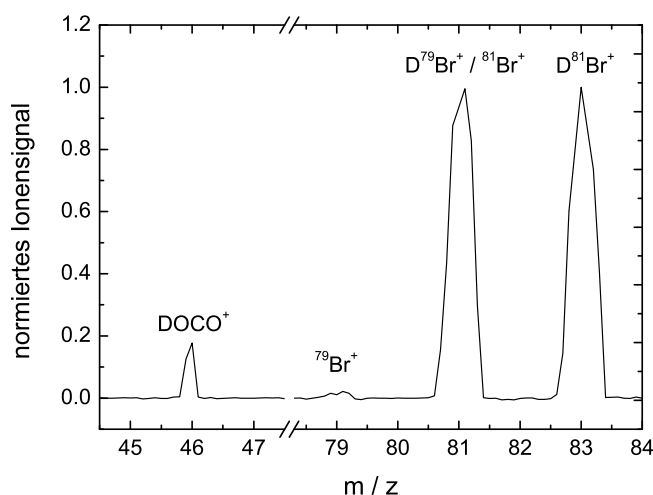


Abb. 4.15: Massenspektrum der mittels REMPI erzeugten Edukte D^{79}Br^+ und D^{81}Br^+ , sowie des Produktes DOCO^+ des in Reaktion 1.2 gezeigten Deuteronentransfers. Als Nebenprodukt des REMPI-Prozesses entstehen $^{79}\text{Br}^+$ und $^{81}\text{Br}^+$.

kann im Verhältnis der Peaks von $^{79}\text{Br}^+$ und D^{81}Br^+ abgelesen werden. Da hier ein Prozess, an dem 3 Photonen beteiligt sind, einem 4 Photonenprozess gegenübersteht, ist dieses Peakverhältnis von der Pulsenergie des Ionisationslasers abhängig. Das Verhältnis zwischen Edukt und Produkt, also DBr^+ - und DOCO^+ -Ionen, ist dagegen abhängig von der Stoß- und Rotationsenergie.

Weiterhin zeigt das Massenspektrum, dass bei der hier verwendeten Pumplinie R(1) keine weiteren Ionen durch Ionisation oder Reaktion entstehen. Mögliche vorhandene HBr -Moleküle, die trotz intensiven Ausheizens der Apparatur aus vorangegangenen Experimenten verblieben oder beim Austausch von DBr mit H_2O -Spuren entstanden sind, werden auf allen verwendeten Pumplinien des Deuteriumbromids nicht ionisiert.

4.3.3 Rotationsabhängigkeit des Deuteronentransfers

Der Deuteronentransfer auf Kohlenstoffdioxid von zustandsselektiert erzeugten $\text{DBr}^+(^2\Pi_{3/2})$ -Ionen wurde in dieser Arbeit für die mittlere Rotationsenergien von 0.7, 5.1, 12.9, 26.9, 34.1 und 43.0 meV untersucht. Dies entspricht der Ionenerzeugung auf den Pumplini R(1), R(3), R(5), R(7), R(8) und R(9). Der Bereich der analysierten Stoßenergien erstreckte sich von 0.35 bis 1.00 eV. Auch hier wurden jeweils fünf Messreihen pro Stoßenergie aufgenommen, wobei sich prozentuale Standardabweichungen im Bereich von 4 bis 17% ergeben. In Abbildung 4.16 sind die gemittelten Wirkungsquerschnitte der fünf Messreihen der Stoßenergie $E_{\text{c.m.}} = 0.42$ eV mit Fehlerbalken, die die Standardabweichungen darstellen, gezeigt. Daraus ersichtlich ist, dass die Abnahme des Wirkungsquerschnittes bei einer Erhöhung der mittleren Rotationsenergie von 0.7 auf 43 meV mit 35% deutlich stärker ausgeprägt ist als die maximale prozentuale Standardabweichung bei dieser Stoßenergie von 13%.

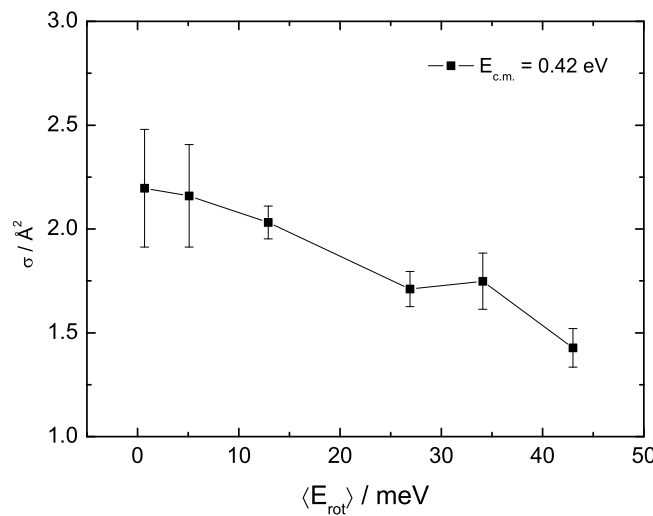


Abb. 4.16: Gemittelte Wirkungsquerschnitte als Funktion der mittleren Rotationsenergie für $E_{\text{c.m.}} = 0.42$ eV. Die Fehlerbalken stellen die absolute Standardabweichung des Wirkungsquerschnittes dar.

In Abbildung 4.17 sind die gemittelten Wirkungsquerschnitte der untersuchten Stoßenergien gegen die Rotationsenergie aufgetragen. Wie auch für den Protonentransfer beobachtet, wird die Effizienz des Deuteronentransfers mit zunehmender Rotations-

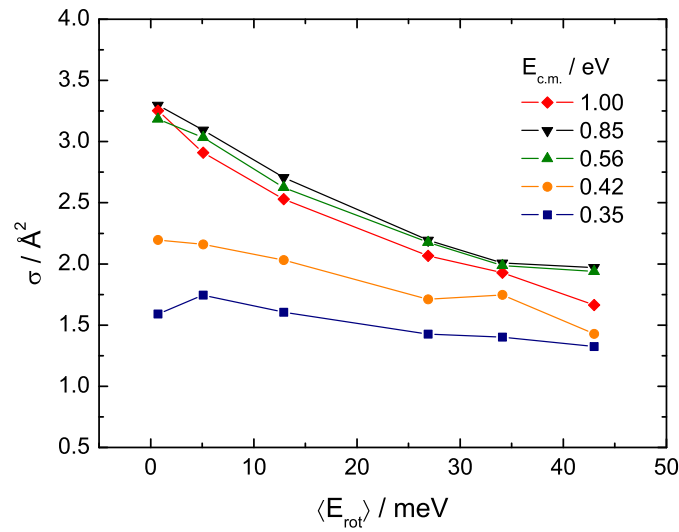


Abb. 4.17: Wirkungsquerschnitte des Deuteronentransfers 1.2 als Funktion der mittleren Rotationsenergie.

anregung geringer. Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Rotationsenergie ist für die verschiedenen Stoßenergien wiederum unterschiedlich stark ausgeprägt. So verringert sich der Wirkungsquerschnitt bei einer Kollisionsenergie von $E_{\text{c.m.}} = 1.00$ eV um 50% im betrachteten Rotationsenergiebereich. Etwas weniger stark sinkt σ für die Stoßenergien 0.85 und 0.56 eV, wofür eine Abnahme um 40% zu verzeichnen ist. Noch etwas kleiner als die Rotationsabhängigkeit von $E_{\text{c.m.}} = 0.42$ eV ist die für $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV ausgeprägt, bei der die Abnahme von σ ca. 17% beträgt. Hierbei überschneiden sich die Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte, so dass eine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Rotationsanregung nicht eindeutig gezeigt werden kann. Die Kurven der höheren untersuchten Stoßenergien zeigen untereinander einen sehr ähnlichen Verlauf. Dies ist auch in der Auftragung der Wirkungsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie in Abbildung 4.18 zu erkennen. Weiterhin ist zu sehen, dass der Wirkungsquerschnitt für alle Rotationsenergien mit zunehmender Kollisionsenergie ansteigt und in ein Plateau übergeht. Dies stützt die gemachte Annahme in Abschnitt 4.3.2, dass es sich bei dem Deuteronentransfer 1.2 um eine endotherme Reaktion handelt.

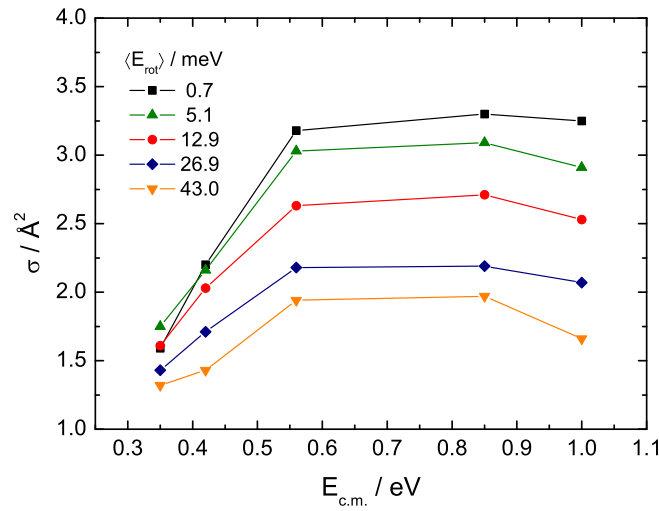


Abb. 4.18: Auftragung der gemittelten Wirkungsquerschnitte des Deuteronentransfers als Funktion der Stoßenergie $E_{c.m.}$.

4.3.4 Einfluss der Parität auf die Reaktivität der $\text{DBr}^+ (^2\Pi_{3/2})$ -Ionen

In Ergänzung zu den in Kapitel 4.2.2 gezeigten Untersuchungen zum Einfluss der Parität auf die Effizienz des Protonentransfers wurde der Deuteronentransfer auf den Pumplinien R(5) und S(4) untersucht. Diese Pumplinien wurden ausgewählt, da die Pumplinien S(0) bis S(3) mit Linien des R-Zweiges überlagern.

Tabelle 4.3: Wirkungsquerschnitte σ der Reaktion von DBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand, die über die Pumplinien R(5) und S(4) erzeugt wurden, mit CO_2 für verschiedene Stoßenergien. In der Spalte sd sind die Standardabweichungen von σ angegeben. (* angegeben ist die dominierende Parität)

Pumplinie Parität*	R(5) (+)		S(4) (-)	
$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
0.35	1.61	0.27	1.60	0.16
0.42	2.03	0.08	1.96	0.17
0.56	2.63	0.15	2.57	0.09
0.85	2.71	0.24	2.57	0.12
1.00	2.53	0.20	2.48	0.28

Auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen, zusammengestellt in Tabelle 4.3, zeigen, dass die Besetzung von Niveaus mit unterschiedlichen Paritäten im Rahmen der Messungsgenauigkeit keinen Einfluss auf den Wirkungsquerschnitt des Deuteronentransfers hat.

4.4 Vergleich des Protonen- und Deuteronentransfers

Im diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Protonentransfers (PT) mit den Ergebnissen des Deuteronentransfers (DT) verglichen. Abbildung 4.19 stellt zunächst die Wirkungsquerschnitte der Reaktion 1.1 und 1.2 für einige Stoßenergien in gewohnter Weise als Funktion der mittleren Rotationsenergie dar. Die Auftragung zeigt, dass die

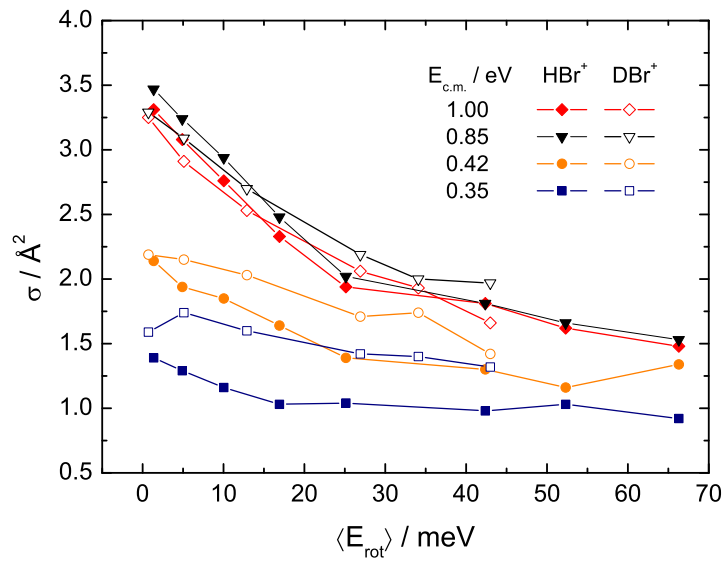


Abb. 4.19: Wirkungsquerschnitte als Funktion der mittleren Rotationsenergie für verschiedene Stoßenergien für den Protonentransfer 1.1 und den Deuteronentransfer 1.2.

absoluten Wirkungsquerschnitte der beiden Reaktionen für die höheren untersuchten Stoßenergien von $E_{\text{c.m.}} = 0.85$ und 1.00 eV sehr gut übereinstimmen. Der Vergleich bei den kleineren Stoßenergien $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ und 0.42 eV ergibt jedoch, dass die Wirkungsquerschnitte des Deuteronentransfers höher liegen als die des Protonentransfers.

Wie aus dem Vergleich der in den Tabellen 2.3 und 2.5 aufgelisteten Daten hervorgeht, unterscheiden sich die mittleren Rotationsenergien von HBr^+ und DBr^+ im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand bei der Erzeugung über die gleiche Pumplinie um nahezu einen Faktor 2, während die mittleren Rotationsquantenzahlen identisch sind. Um nun herauszufinden, ob die in den Kapiteln 4.2.1 und 4.3.3 beobachteten Rotationsabhängigkeiten durch einen Effekt der Rotationsenergie oder des Drehimpulses dominiert sind, wurden die

Wirkungsquerschnitte zusätzlich gegen die mittlere Rotationsquantenzahl aufgetragen. In Abbildung 4.20 ist der Wirkungsquerschnitt beider Reaktionen als Funktion der mittleren Rotationsenergie und der mittleren Rotationsquantenzahl für die Stoßenergie von $E_{c.m.} = 1.00$ eV gegenübergestellt, da hier eine ausgeprägte Rotationsabhängigkeit vorliegt. Die Auftragung gegen die Rotationsenergie zeigt, dass die beiden Kurven sehr

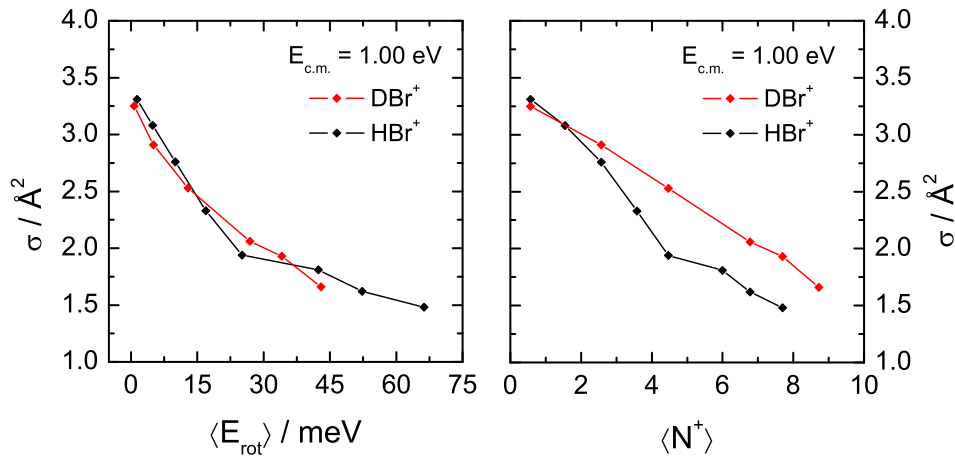


Abb. 4.20: Wirkungsquerschnitte der Reaktionen 1.1 und 1.2 als Funktion der mittleren Rotationsenergie in der linken Abbildung und als Funktion der mittleren Rotationsquantenzahl in der rechten Abbildung für die Kollisionsenergie $E_{c.m.} = 1.00$ eV.

gut übereinander liegen. Für die Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl zeigen die beiden Reaktionen einen unterschiedlichen Verlauf, wobei die Kurve des Protonentransfers stärker mit $\langle N^+ \rangle$ abfällt. Ein ähnliches Ergebnis geht aus dem Vergleich der Reaktionen für die Stoßenergie $E_{c.m.} = 0.85$ hervor. Die Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen $\langle E_{rot} \rangle$ und $\langle N^+ \rangle$ für $E_{c.m.} = 0.85$ eV ist in der Abbildung A.4(a) im Anhang zu sehen.

Das Ergebnis dieses Vergleiches deutet darauf hin, dass die beobachtete Rotationsabhängigkeit eher auf einen Effekt der Rotationsenergie als der Rotationsquantenzahl und damit des Drehimpulses zurückzuführen ist. Um den Versuch einer Erklärung dieser Ergebnisse zu unternehmen, sind im Folgenden die während des Annäherungsprozesses

auf tretenden Drehimpulse genannt und in ihrer Größe abgeschätzt. Über die Beziehung

$$L_{\max} = \mu_{\text{system}} v_{\text{rel}} b_c \quad (4.2)$$

kann der maximale Bahndrehimpuls L_{\max} des Reaktionssystems bei der Einfangbewegung des Reaktionssystems berechnet werden [23]. Neben der reduzierten Masse des Reaktionssystems μ_{system} und der Relativgeschwindigkeit der sich annähernden Reaktionspartner v_{rel} geht der kritische Stoßparameter b_c ein, der den maximalen Wert des Stoßparameters beschreibt, bei dem noch eine Kollision stattfindet. Eine theoretische Abschätzung dieser Größe ist mit Gleichung 2.47 innerhalb der Langevin-Theorie möglich. Der Rotationsdrehimpuls L_{HBr^+} der HBr^+ - bzw. DBr^+ -Ionen kann aus der Rotationsquantenzahl N^+ nach Gleichung 4.3 berechnet werden.

$$L_{\text{HBr}^+}(N^+) = \sqrt{N^+(N^+ + 1)} \cdot \hbar \quad (4.3)$$

Durch die schmale Verteilung der Ionen über die Rotationsniveaus, muss bei der Ermittlung von L_{HBr^+} der Ionen, die über eine bestimmte Pumplinie erzeugt werden, das Verhältnis der Zahl der Ionen im Rotationsniveaus N^+ (n_{N^+}) zur Gesamtzahl der Ionen n_{ges} berücksichtigt werden.

$$L_{\text{HBr}^+}(\text{Pumplinie}) = \sum_{N^+} L_{\text{HBr}^+}(N^+) \frac{n_{N^+}}{n_{\text{ges}}} \quad (4.4)$$

In der Tabelle 4.4 sind die nach Gleichung 4.2 berechneten Bahndrehimpulse des Reaktionssystems für die verwendeten Stoßenergien zusammengefasst. Die Werte für den Protonentransfer unterscheiden sich nahezu nicht von den Werten des Deuteronentransfers, weshalb nur die Werte der Reaktion von HBr^+ angegeben sind. Dem gegenübergestellt sind die Rotationsdrehimpulse nach Gleichung 4.4 für HBr^+ -bzw. DBr^+ -Ionen, die über die Pumplinien R(1), R(3), R(5), R(7) und R(9) erzeugt wurden.

Tabelle 4.4: Maximaler Bahndrehimpuls L_{system} des Annäherungsprozesses des Reaktionssystems $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ für die untersuchten Stoßenergien und Rotationsdrehimpuls L_{HBr^+} von HBr^+ für einige Pumplinien.

$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$L_{\text{system}} / \hbar$	Pumplinie	L_{HBr^+} / \hbar
0.35	271.8	R(1)	0.8
0.42	284.5	R(3)	3.0
0.56	305.7	R(5)	4.9
0.85	339.3	R(7)	7.3
1.00	353.3	R(9)	9.2

Der Vergleich der Werte in der Tabelle 4.4 zeigt, dass selbst der Rotationsdrehimpuls für die höchste Rotationsanregung der Ionen mit ca. $9 \hbar$ gegenüber dem kleinsten Bahndrehimpuls des Systems mit ca. $270 \hbar$ sehr gering ist. Dadurch ist der Gesamtdrehimpuls vorrangig vom Bahndrehimpuls der sich annähernden Reaktionspartner dominiert. Der sehr kleine Anteil des Rotationsdrehimpulses der HBr^+ - bzw. DBr^+ -Ionen steht im Einklang damit, dass kein Einfluss der Rotationsquantenzahl auf die Rotationsabhängigkeit des Protonen- und Deuteronentransfers aus dem experimentellen Vergleich hervorgeht.

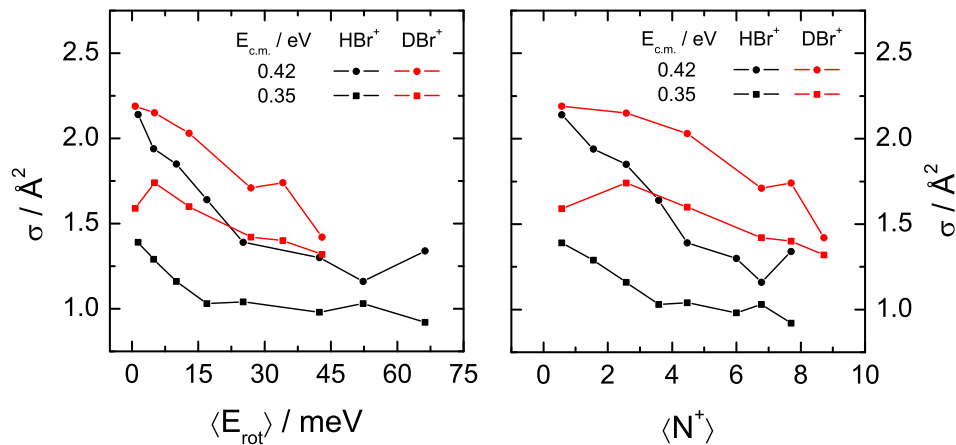


Abb. 4.21: Wirkungsquerschnitte der Reaktionen 1.1 und 1.2 als Funktion der mittleren Rotationsenergie in der linken Abbildung und als Funktion der mittleren Rotationsquantenzahl in der rechten Abbildung für die Kollisionsenergien $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ und 0.42 eV.

Die Abbildung 4.21 zeigt den Vergleich der Wirkungsquerschnitte der beiden kleineren Stoßenergien von $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ und 0.42 eV als Funktion von $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und $\langle N^+ \rangle$. Wie bereits in den Kapiteln 4.2.1 und 4.3.3 gezeigt wurde, ist die Rotationsabhängigkeit bei diesen Stoßenergien gering ausgeprägt, sodass die Kurven für beide Auftragungen übereinstimmen sollten. Es ist jedoch in beiden Graphen der Abbildung 4.21 ein abweichendes Verhalten der Wirkungsquerschnitte von Protonen- und Deuteronentransfer zu erkennen. Für diese deutlichen Unterschiede des Wirkungsquerschnittes für $E_{\text{c.m.}} = 0.42$ eV von ca. 10% und $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV von ca. 25% in der Auftragung gegen $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ könnte ein Unterschied in den Nullpunktsenergien der Edukte $\text{HBr}^+ / \text{DBr}^+$ und der Produkte $\text{HOCO}^+ / \text{DOCO}^+$ verantwortlich sein. Diese energetischen Unterschiede zwischen den Reaktionssystemen gehen in die Stoßenergie $E_{\text{c.m.}}$, die als eine Energie relativ zu den Edukten zu sehen ist, nicht ein. In den bisher beschriebenen Experimenten wurde die Stoßenergie für $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ und $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2$ jeweils gleich gewählt.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 erwähnt, stehen für die Reaktion $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2$ nicht alle experimentellen Bildungsenthalpien zur Verfügung, um daraus eine Reaktionsenthalpie zu berechnen. Aus diesem Grund wird auf Energien zurückgegriffen, die aus *ab initio*-Rechnungen stammen und im Rahmen der Diplomarbeit von Witali Beichel ermittelt wurden [79]. In der Tabelle 4.5 sind die Reaktionsenthalpien für den Protonen- und den Deuteronentransfer aufgeführt, die auf den jeweils angegebenen Niveaus gerechnet wurden. Zusätzlich ist die energetische Lage des jeweiligen Ion-Neutral-Komplexes relativ zu den Edukten aufgeführt. Trotz der energetischen Unterschiede der Ergebnisse auf den einzelnen Niveaus wird die Endothermizität des Protonentransfers für die Betrachtung von HBr^+ -Ionen bei 0 K und der anderen Reaktionsteilnehmer bei 298 K durchgehend bestätigt. Weiterhin wird auch für den Deuteronentransfer unter den analogen Bedingungen zum Protonentransfer eine positive Reaktionsenthalpie berechnet, wobei die Werte etwas kleiner sind und die Reaktion somit etwas weniger endotherm sein sollte. Der Vergleich zwischen den Reaktionsenthalpien des Protonen- und des Deuteronentransfers, ausgedrückt in der Differenz $\Delta H_{\text{R}}(\text{PT}) - \Delta H_{\text{R}}(\text{DT})$, ergibt auf allen Niveaus einen Wert von ca. 30 meV.

Tabelle 4.5: Energien des Protonen- und des Deuteronentransfers aus *ab initio*-Rechnungen [79] in meV. Für die Berechnungen wurden 0 K für HBr^+ und DBr^+ und 298 K für alle anderen Reaktionsteilnehmer angenommen.

	$\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$		$\text{DBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DOCO}^+ + \text{Br}$		$\Delta H_{\text{R}}(\text{PT}) - \Delta H_{\text{R}}(\text{DT})$
	$\Delta H_{\text{R}}(\text{PT})$	$E(\text{BrHOCO}^+)^a$	$\Delta H_{\text{R}}(\text{DT})$	$E(\text{BrDOCO}^+)^a$	
PMP2/DZP	115	-522	84	-536	31
PMP2/TZ2P	129	-673	98	-682	31
CCSD(T)/TZ2P	108		76		32
CCSD(T)/TZ2P //PMP2/TZ2P	103	-661	72	-670	31

^a Der Wert ist relativ zu den Edukten angegeben.

In der Abbildung 4.22 ist ein Vergleich der Energien des Protonen- und Deuteronentransfers aus *ab initio*-Rechnungen auf dem Niveau PMP2/TZ2P in graphischer Weise dargestellt. Wie zu erkennen ist, verlaufen die Reaktionen jeweils über einen Ion-Neutral-Komplex (BrHOCO^+ bzw. BrDOCO^+), der von W. Beichel als planar charakterisiert wurde. Die Differenz der Reaktionsenthalpien von $\Delta H_{\text{R}}(\text{PT}) = 129 \text{ meV}$ und $\Delta H_{\text{R}}(\text{DT}) = 98 \text{ meV}$ ergibt den Wert $\Delta H_{\text{R}} = 31 \text{ meV}$, um den die Ordinaten der Energiediagramme des Protonen- und Deuteronentransfers zur besseren Übersicht zueinander verschoben sind. Die Ursache dieser Differenz liegt in den unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen von HBr^+ und DBr^+ sowie HOCO^+ und DOCO^+ , wobei der hauptsächliche Einfluss durch die voneinander verschiedenen Nullpunktsenergien der Isotopologe zustande kommt.

Die Differenz der Reaktionsenthalpien ist gerade der Energiebetrag, um den die Produkte des PT höher liegen als die des DT im Vergleich zur Lage der Edukte des PT gegenüber der des DT. Neben der Energie $E_{\text{c.m.}}$, die relativ zu den jeweiligen Edukten und damit für beide Reaktionen gleich ist, kann durch die Einführung einer effektiven Energie E_{eff} , der Anteil von $E_{\text{c.m.}}$ relativ zu den Produkten ausgedrückt werden. Dabei wird, wie in Gleichung 4.5 gezeigt, $E_{\text{c.m.}}$ um den Wert der Reaktionsenthalpie verringert.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{eff}}(\text{PT}) &= E_{\text{c.m.}}(\text{PT}) - \Delta H_{\text{R}}(\text{PT}) \\
 E_{\text{eff}}(\text{DT}) &= E_{\text{c.m.}}(\text{DT}) - \Delta H_{\text{R}}(\text{DT})
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsenthalpien muss sich die effektive Energie bei

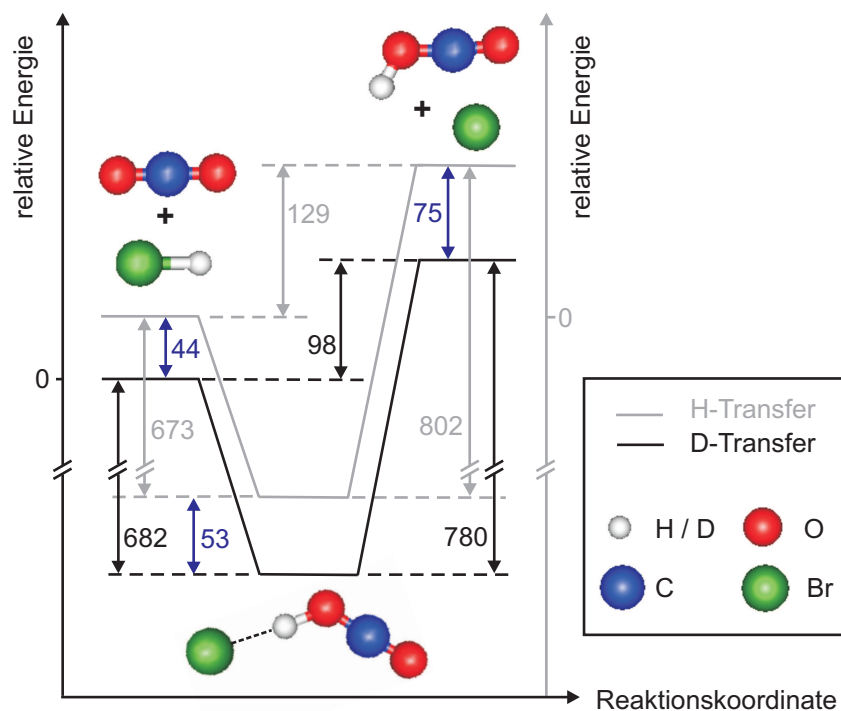


Abb. 4.22: Energiediagramm des Protonen- und Deuteronentransfers aus *ab initio*-Rechnungen auf dem Niveau PMP2/TZ2P in meV nach [86].

gleicher c.m.-Energie für den PT und DT unterscheiden. Die Abbildung 4.23(a) zeigt den Fall für $E_{c.m.} = 0.35$ eV für PT und DT. Der Fall, bei dem $E_{c.m.}$ so gewählt ist, dass die gleiche effektive Energie erreicht wird, ist in Abbildung 4.23(b) dargestellt.

Um nun zu prüfen, ob für die dem Reaktionssystem zur Verfügung stehende Energie die Differenz der Reaktionsenthalpien mit berücksichtigt werden muss, wurden Wirkungsquerschnitte der Reaktionen gemessen, bei dem die Stoßenergie nach Gleichung 4.6 so angepasst wurde, dass die effektive Energie übereinstimmt.

$$E_{c.m.}(DT) = E_{c.m.}(PT) - \Delta H_R(PT) + \Delta H_R(DT) \quad (4.6)$$

Abbildung 4.24 zeigt den Vergleich der Wirkungsquerschnitte der beiden Reaktionen für eine effektive Energie von $E_{eff} = 0.29$ eV, welche Stoßenergien von $E_{c.m.} = 0.42$ eV für den Protonentransfer und $E_{c.m.} = 0.39$ eV für den Deuteronentransfer bedeutet, und für $E_{eff} = 0.22$ eV, wobei die Stoßenergie für den Protonentransfer $E_{c.m.} = 0.35$ eV und für den Deuteronentransfer $E_{c.m.} = 0.32$ eV beträgt. Die Verläufe der Wirkungsquerschnitte

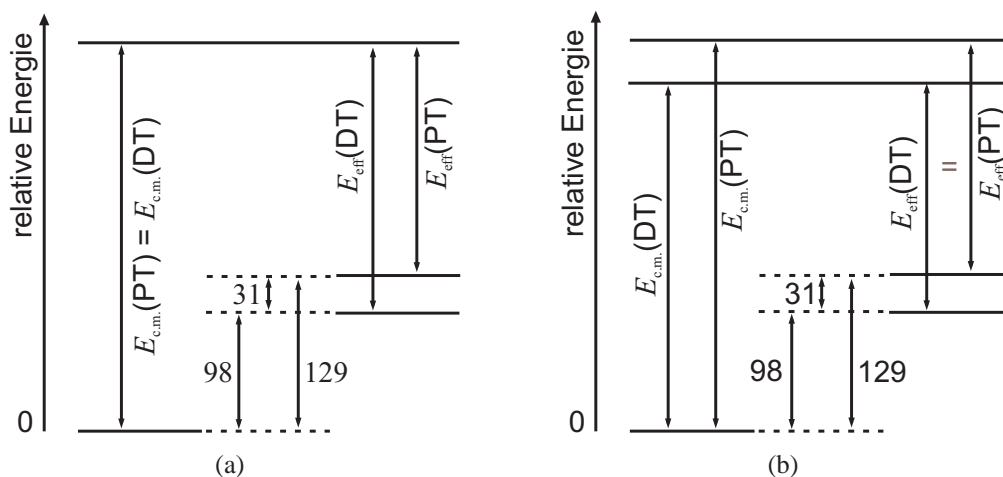


Abb. 4.23: Energieschemata zur Verdeutlichung der effektiven Energie.

mit E_{rot} stimmen innerhalb der Messungenauigkeit sehr gut überein. Aus dem Ergebnis dieses Experimentes kann abgeleitet werden, dass die Einflussgröße auf den Wirkungsquerschnitt nicht die c.m.-Energie ist, sondern die effektive Energie.

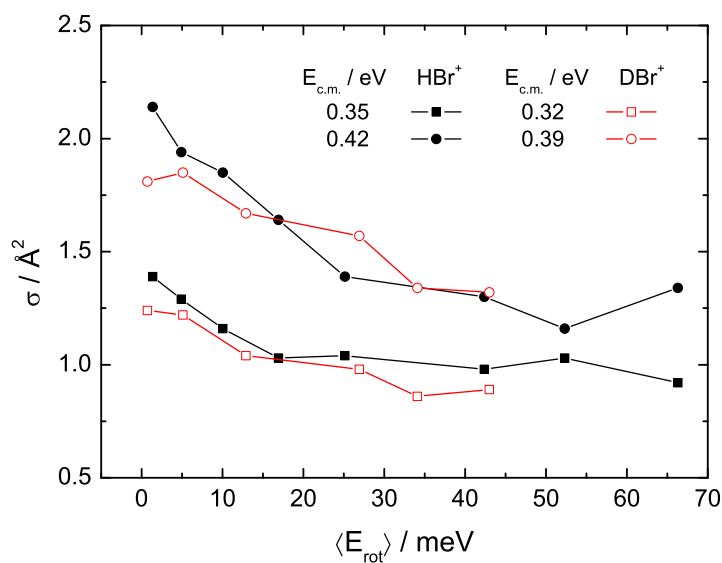


Abb. 4.24: Wirkungsquerschnitte des Protonentransfers für $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ und 0.42 eV und für den Deuteronentransfer für $E_{\text{c.m.}} = 0.32$ und 0.39 eV.

Da die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Stoßenergie für $E_{\text{c.m.}} > 0.56$ eV ein Plateau aufweist, ist der Einfluss des Unterschiedes der Reaktionsenthalpien bei den höheren Stoßenergien nicht mehr zu sehen. Die Auftragungen der Wirkungsquerschnitte

gegen die Rotationsenergie bei der Stoßenergie $E_{\text{c.m.}} = 0.56$ eV liegen im Vergleich zwischen PT und DT gerade nicht mehr aufeinander (siehe Abbildung A.4(b) im Anhang). Hier ist der Einfluss des Unterschiedes in den Reaktionsenthalpien bereits leicht ausgeprägt.

In vorangegangenen Studien exothermer Reaktionen wurde z.B. von Glenewinkel-Meyer und Gerlich für die Reaktion $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ ($\Delta H_R = 1.7$ eV [83]) herausgefunden, dass die Erhöhung der Energiebeiträge der Translation, Schwingung und Rotation den Wirkungsquerschnitt der Reaktion verkleinert. Aus der Rotationsabhängigkeit der Reaktion wurde eine Zentrifugalbarriere im Eingangskanal der Reaktion vermutet. Für kleine Kollisionsenergien steht dies im Einklang mit früheren Studien von Chupka *et al.* [87]. Aus der Stoßenergieabhängigkeit der bereits in der Einleitung erwähnten H^- -Abstraktion von NO^+ schlossen Green *et al.* auf einen Flaschenhals im Eingangskanal der Reaktion [23]. Die Reaktion ist exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von 0.7 eV [83].

Die Untersuchung des Einflusses der Rotationsanregung auf den PT und DT in der hier vorgelegten Arbeit wurde in Abhängigkeit von der c.m.-Energie und der effektiven Energie durchgeführt. Im Vergleich der Reaktionen ergab sich dabei, dass die beobachtete Rotationsabhängigkeit nur übereinstimmte, wenn auch die effektive Energie, also die Energie relativ zu den Produkten, gleich gewählt wurde. Dies konnte für kleine Stoßenergien bis 0.42 eV beobachtet werden. Diese Ergebnisse und die Betrachtung der sich im Kontrast dazu verhaltenden zuvor genannten Beispiele lassen für den Protonentransfer und Deuteronentransfer einen Flaschenhals im Ausgangskanal der Produkte vermuten.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Protonentransfer zustandsselektiert erzeugter HBr^+ - und DBr^+ -Ionen auf Kohlenstoffdioxid unter Bildung von HOCO^+ bzw. DOCO^+ und Br untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit von der Molekülrotation der Eduktionen der beiden endothermen Reaktionen bei unterschiedlichen Stoßenergien ermittelt. Die Untersuchungen der oben genannten Reaktionen sind die ersten Experimente, die mit der in dieser Arbeit modifizierten Hochvakuumapparatur durchgeführt wurden.

Ausgehend von der in vorangegangenen Arbeiten verwendeten Apparatur, wurden hier neue Apparaturkomponenten geplant und aufgebaut, mit dem Ziel, ein auf die Untersuchung von zustandsselektiven Ionen-Molekül-Reaktionen angepasstes Experiment zu erhalten. Wie im Vorangegangenen gezeigt werden konnte, wurde dazu eine mechanisch sehr stabile Ionenoptik konstruiert und aufgebaut, die auf einer präzisen Achse den IONENTRANSPORT von der Ionisierungszone über die Reaktionszone zur Detektionseinheit ermöglicht. Wie anhand von Simulationen und belegenden Experimenten gezeigt werden konnte, stellt der lineare Oktopol, Herzstück der Apparatur und Beherbergungsort der Reaktionszone, ein leistungsstarkes Ionenführungssystem dar. Hierbei besonders erwähnenswert sind die Transmissionseigenschaften, die sowohl für die Eduktionen als auch für die Produktionen der Reaktionen $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$ und $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DOCO}^+ + \text{Br}$ einen plateau-artigen Verlauf des Ionensignals mit Variation der rf-Amplitude zeigen. Weiterhin zeichnet sich die Apparatur durch eine Reaktionszone aus, die durch den an beiden Seiten überstehenden Oktopol sehr gut von den benachbarten Ionenoptiken abgegrenzt ist. Der IONENTRANSPORT von der Ionisierungszone in die Reaktionszone wurde durch den Einbau einer Einzellinse verbessert und zur Überführung der Edukt- und Produktionen aus der Reaktionszone in die Detektionseinheit kam in dieser Arbeit ein konischer Oktopol zum Einsatz, der die Fähigkeiten eines Ionenführungssystems und einer Fokussiereinheit effektiv vereinigt. Weiterhin wurde ein Weg aufgezeigt, mittels eines genetischen Algorithmus' die Linseneinstellungen der Ionenoptik für Ionen unterschiedlicher Masse und kinetischer Energie zu optimieren.

Die in dieser Arbeit verwendeten zustandsselektierten Molekülionen wurden über einen (2+1)-REMPI-Prozess im Spinbahn-, im Schwingungsgrundzustand und mit einer

sehr schmalen Verteilung der Rotationszustände erzeugt. Die untersuchten mittleren Rotationsenergien erstreckten sich für das HBr^+ -Ion über einen Bereich von 1.4 bis 66.3 meV und für das DBr^+ -Ion von 0.7 bis 43.0 meV. Weiterhin wurde der Protonen- bzw. Deuteronentransfer in einem Stoßenergiebereich von 0.32 bis 1.00 eV unter Einzelstoßbedingungen betrachtet. Hierbei wurde für alle Kollisionsenergien eine Abnahme des Wirkungsquerschnittes mit steigender Rotationsenergie festgestellt, die jedoch für die höheren Stoßenergien stärker ausgeprägt ist als für die niedrigeren Energien. Für die Stoßenergie $E_{\text{c.m.}} = 1$ eV nimmt σ beispielsweise um ca. 50% für beide Reaktionen im betrachteten Rotationsenergiebereich ab, wobei die Abnahme bei $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV für den Protonentransfer nur noch 30% und für den Deuteronentransfer sogar nur ca. 20% beträgt. Die ermittelten absoluten Wirkungsquerschnitte liegen in einem Bereich von 0.9 bis 3.5 Å². Bei der Betrachtung der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Stoßenergie konnte ein für endotherme Reaktionen zu erwartender reaktionsfördernder Einfluss auf die Reaktionen beobachtet werden. Aus Studien von Ionen mit gleicher Besetzungsverteilung über die Rotationszustände aber entgegengesetzter Parität konnte gezeigt werden, dass die Parität keinen Einfluss auf den Wirkungsquerschnitt der Reaktionen 1.1 und 1.2 hat.

Mithilfe der beiden oben beschriebenen Reaktionen konnte in dieser Arbeit erstmals der direkte Vergleich eines zustandsselektierten Protonentransfers mit einem Deuteronentransfer untersucht werden. Dies war möglich, da die beiden Isotopologe jeweils in identischen Rotationszuständen mittels REMPI erzeugt wurden, sich aber in ihren Rotationskonstanten um einen Faktor von ungefähr zwei und damit auch in ihrer mittleren Rotationsenergie unterscheiden. Bei der Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere Rotationsenergie und die mittlere Rotationsquantenzahl wurden für die beiden Reaktionen im Stoßenergiebereich von 0.85 bis 1.00 eV sehr gut übereinstimmende Verläufe für σ als Funktion von $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ gefunden. In der Auftragung von σ als Funktion von $\langle N^+ \rangle$ fallen die Kurven für den Protonentransfer steiler ab als für den Deuteronentransfer. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Reaktivität der Reaktionen eher durch einen Effekt der Rotationsenergie als durch Drehimpulseffekte dominiert ist. Eine Abschätzung der beteiligten Drehimpulse des Annäherungsschrittes der Reaktionspartner konnte zeigen, dass der Rotationsdrehimpuls der Eduktionen sehr klein gegenüber

dem Bahndrehimpuls des Reaktionssystems bei den untersuchten Stoßenergien ist. Dies steht im Einklang damit, dass kein dominierender Einfluss der Rotationsquantenzahl der zustandsselektierten Ionen auf die Reaktivität der Reaktionen gefunden wurde.

Weiterhin konnte beim Vergleich der Reaktionen 1.1 und 1.2 beobachtet werden, dass bei den niedrigeren Stoßenergien, die noch nicht im Plateau liegen, weder für die Auftragung gegen die mittlere Rotationsenergie noch gegen die mittlere Rotationsquantenzahl eine gute Übereinstimmung der Wirkungsquerschnitte vorlag. Ein mögliche Erklärung hierfür kann darin gesehen werden, dass für den Vergleich jeweils identische Stoßenergien im c.m.-System betrachtet wurden, in die aber vorhandene Unterschiede in den Nullpunktsenergien zwischen HBr^+ und DBr^+ bzw. HOCO^+ und DOCO^+ nicht eingehen. Somit steht den Reaktionssystemen trotz gleicher $E_{\text{c.m.}}$ nicht der gleiche Energiebetrag zur Verfügung. Eine Übereinstimmung der gemessenen Wirkungsquerschnitte wurde dagegen für gleiche effektive Energien E_{eff} ermittelt. Dabei bedeuten gleiche Werte für E_{eff} , dass den Reaktionen identische Energiebeträge in Bezug auf die Produkte zugeführt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses von E_{eff} auf den Wirkungsquerschnitt, weisen darauf hin, dass ein Flaschenhals im Ausgangskanal der Reaktionen vorliegen könnte.

6 Ausblick

Ein interessanter Aspekt für weiterführende Arbeiten in diesem Themengebiet stellt die Untersuchung der Reaktion von $\text{HBr}^+(^2\Pi_{1/2})$ mit CO_2 dar, wobei hier durch die Erzeugung der Ionen im spinbahnangeregten Zustand der Protonentransfer als exothermer Prozess beobachtet werden kann. Der direkte Vergleich der Reaktionen von identischen Spezies, die sich nur durch die thermochemischen Eigenschaften unterscheiden, kann hier bezüglich der Rotations- und Stoßenergieabhängigkeit untersucht werden. Auch für dieses exotherme Reaktionssystem ist der Vergleich des Protonen- mit dem Deuteronentransfer mithilfe der hier präsentierten Apparatur experimentell zugänglich [88].

Auch die Ionen HCl^+ und DCI^+ sind mittels eines (2+1)-Einfarben-REMPI-Prozesses in einem definierten Schwingungs- und Spinbahnzustand präparierbar, wobei auch hier eine sehr schmale Verteilung der Ionen über wenige Rotationszustände erreicht wird [89] [40]. Für die beiden Ionen sind die Besetzungsverteilungen über die Rotationszustände bekannt, wobei hierdurch die Voraussetzungen für eine Untersuchung der Rotationsabhängigkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen mit verschiedenen Edelgasen gegeben sind. Besonders interessant ist hierbei, dass sich die Thermochemie mit Variation der Edelgasatome von Argon über Krypton zu Xenon von stark endotherm über leicht endotherm bis hin zu exotherm verändert.

Weiterhin bietet das Aufgreifen des bereits in [27] als Testreaktion untersuchten Protonentransfers von zustandsselektierten NH_3^+ -Ionen auf NH_3 die Möglichkeit, Aufschlüsse über die Rotationsabhängigkeit dieser Reaktion zu erhalten. Dabei können die NH_3^+ -Ionen mit definierten Quantenzahlen K und J erzeugt werden [90].

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann mit einem genetischen Algorithmus (GA) eine effektive Optimierungsprozedur für mehrere voneinander abhängige Parameter, wie z.B. die Beschaltung mehrerer Linsen für Ionen einer bestimmten Masse und einer bestimmten kinetischen Energie, durchgeführt werden. Zur Charakterisierung der Ionenoptik für die ionischen Teilnehmer weiterer Reaktionen könnte der Optimierungsprozess noch effektiver gestaltet werden, wenn die elektrostatischen Linsen des Quadrupolmassenspektrometers durch eine PC-Ansteuerung mit in den GA unter LabVIEW eingebunden würden.

Summary

In this work the proton-transfer reaction of state selected HBr^+ - and DBr^+ -ions, respectively, to carbon dioxide under formation of HOCO^+ and DOCO^+ , respectively, and Br was investigated. For both endothermic reactions studies of the influence of the ion rotation on the cross section were done for different collision energies. The presented results were acquired with an experimental setup, which was build up within this work.

The previously used apparatus was modified and improved to create a suitable experiment especially for investigating state selective ion-molecule reactions. Therefore a linear octopole ion guide which includes the reaction zone was build up. The transmission properties of this non focusing device shows a plateau over a wide range of operating conditions for reactant and product ions of the reactions $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$ and $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DOCO}^+ + \text{Br}$. The reaction zone is separated from neighboring ion optics by an octopole entrance and exit zone. This helps avoiding reactions under undefined energetic conditions because the diffusion of neutral gas out of the reaction zone into regions with accelerated or decelerated ions is reduced. To ensure an effective transport of ions from the ionization to the reaction zone an Einzel lens was installed. For guiding all product and reactant ions from the reaction to the detection zone a transfer system including a conical octopole was employed. The conical octopole combines focusing and guiding properties.

The state selected ions used in this work were created in a (2+1)-REMPI process in the electronic, spin-orbit and vibrational ground state of the ion and with a narrow distribution in the rotational states. The mean rotational energies of the HBr^+ -ion was varied from 1.4 to 66.3 meV and of the DBr^+ -ion from 0.7 to 43.0 meV. Furthermore the collision energies ranged from 0.32 to 1.00 eV. For both, the proton and deuteron transfer, decreasing cross sections with increasing rotational energy were determined for all collision energies. However, the dependence on the rotation is stronger for the higher collision energies than for the lower ones. For example, the cross section for the collision energy $E_{\text{c.m.}} = 1.00$ eV drops by about 50% for both reactions in the investigated range of E_{rot} . In comparison with $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ eV the cross section of the proton transfer is decreased by 30% whereas the deuteron transfer is only decreased by 20%. Measured absolute cross sections range

from 0.9 \AA^2 to 3.5 \AA^2 . With increasing collision energy the efficiencies of the reactions 1.1 and 1.2 are enhanced as expected for endothermic reactions. For the higher collision energies the cross section shows a level-off behavior. Studies of ions with identical distributions in the rotational states but opposite parity were done to investigate the influence of the parity on reaction efficiency. For both reactions no effect was found.

The reactions described above can be used to compare a state-selective proton transfer with the corresponding deuteron transfer. Here the ions were prepared with the same mean rotational quantum number but - as the rotational constant varies about a factor of two - with different mean rotational energies. For the collision energies of 0.85 and 1.00 eV the traces of the cross section plotted against the mean rotational energy show a similar behavior, while the trace of σ as a function of the mean rotational quantum number is steeper for the proton transfer than for the deuteron transfer. This behavior indicates that the cross section is dominated more probable by effects of the rotational energy than the angular momentum. Estimated values of the rotational and orbiting angular momentum for the approaching reaction system show, that the rotational momentum for the reactant ions is very small compared with the orbiting angular momentum of the system. This is consistent with the experimental result.

Furthermore for the smaller collision energies $E_{\text{c.m.}} = 0.35$ and 0.42 eV the proton and the deuteron transfer show a different behavior when σ is plotted against the mean rotational energy and the mean rotational quantum number. Similar collision energies were provided for the two reaction systems which are energies relative to the reactants. Because of differences in the zero point energies between HBr^+ and DBr^+ as well as HOCO^+ and DOCO^+ the available amount of energy is unequal for the systems. The cross sections for both reactions fall on top of each other when the reactions are measured for similar effective energies E_{eff} . Equal effective energies provide the same energies to the systems relative to the products. The result of this study could point out that there might be a bottleneck in the exit channel of the reactions.

Literaturverzeichnis

- [1] FRIEDMAN, L.: Ion-Molecule Reactions. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 19 (1968), S. 273–300
- [2] FERGUSON, E. E.: Ion-Molecule Reactions. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 26 (1975), S. 17–38
- [3] SCHMELTEKOPF, A. L. ; BROIDA, H. P.: Short-Duration Visible Afterglow in Helium. In: *J. Chem. Phys.* 39 (1963), Nr. 5, S. 1261–1268
- [4] FERGUSON, E. E. ; FEHSENFELD, F. C. ; DUNKIN, D. B. ; SCHMELTEKOPF, A. L. ; SCHIFF, H. I.: Laboratory Studies of Helium Ion Loss Processes of Interest in the Ionosphere. In: *Planet. Space Sci.* 12 (1964), Nr. 12, S. 1169 – 1171
- [5] SMITH, D. ; ADAMS, N. G.: The Selected Ion Flow Tube (SIFT): Studies of Ion-Neutral Reactions. In: *Adv. At. Mol. Phys.* Bd. 24. Academic Press, Inc., 1988, S. 1–49
- [6] ADAMS, N. G. ; SMITH, D.: The Selected Ion Flow Tube (SIFT); A Technique for Studying Ion-Neutral Reactions. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 21 (1976), Nr. 3-4, S. 349 – 359
- [7] VIGGIANO, A. A. ; PAULSON, J. F. ; DALE, F. ; HENCHMAN, M. ; ADAMS, N. G. ; SMITH, D.: Ion Chemistry and Electron Affinity of WF_6 . In: *J. Phys. Chem.* 89 (1985), Nr. 11, S. 2264–2267
- [8] VIGGIANO, A. A. ; MORRIS, R. A. ; DALE, F. ; PAULSON, J. F. ; GILES, K. ; SMITH, D. ; SU, T.: Kinetic Energy, Temperature, and Derived Rotational Temperature Dependences for the Reactions of $\text{Kr}^+(^2P_{3/2})$ and Ar^+ with HCl. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 2, S. 1149–1157
- [9] VIGGIANO, A. A. ; MORRIS, R. A.: Rotational and Vibrational Energy Effects on Ion-Molecule Reactivity as Studied by the VT-SIFDT Technique. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 50, S. 19227–19240

- [10] BILOTTA, R. M. ; PREUNINGER, F. N. ; FARRAR, J. M.: Crossed Beam Studies of Low Energy Proton Transfer Reactions: $\text{H}_2^+(\text{Ar}, \text{H}) \text{HAr}^+$ from 0.4 to 7.8 eV (c.m.). In: *J. Chem. Phys.* 73 (1980), Nr. 4, S. 1637–1648
- [11] BILOTTA, R. M. ; PREUNINGER, F. N. ; FARRAR, J. M.: Crossed Beam Study of the Reaction $\text{H}_2^+(\text{CO}, \text{H}) \text{HCO}^+$ from 0.74 to 9.25 eV. In: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), Nr. 3, S. 1583–1592
- [12] GENTRY, W. R. ; MCCLURE, D. J. ; DOUGLASS, C. H.: Merged Beams at Minnesota. In: *Rev. Sci. Instrum.* 46 (1975), Nr. 4, S. 367–375
- [13] TELOY, E. ; GERLICH, D.: Integral Cross Sections for Ion-Molecule Reactions. I. The Guided Beam Technique. In: *Chem. Phys.* 4 (1974), Nr. 3, S. 417 – 427
- [14] ANDERSON, S. L. ; HOULE, F. A. ; GERLICH, D. ; LEE, Y. T.: The Effect of Vibration and Translational Energy on the Reaction Dynamics of the $\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ System. In: *J. Chem. Phys.* 75 (1981), Nr. 5, S. 2153–2162
- [15] ORLANDO, T. M. ; YANG, B. ; ANDERSON, S. L.: The Effects of Bending and Stretching Vibration on the Reaction of Acetylene Cations with Methane. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), Nr. 3, S. 1577–1587
- [16] ANDERSON, S. L.: Multiphoton Ionization State Selection: Vibrational-Mode and Rotational-State Control. In: *Adv. Chem. Phys.* 82 (1992), S. 177–212
- [17] ASHFOLD, M. N. R. ; HOWE, J. D.: Multiphoton Spectroscopy of Molecular Species. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994), S. 57–82
- [18] MÜLLER-DETHLEFS, K. ; SCHLAG, E. W.: Chemical Applications of Zero Kinetik (ZEKE) Photoelektron Spectroscopy. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998), S. 1346–1374
- [19] BAER, T.: State Selection by Photoion-Photoelectron Coincidence. In: BOWERS, M. T. (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*. Academic Press, New York, 1979, Kapitel 5, S. 153–196

- [20] CONAWAY, W. E. ; EBATA, T. ; ZARE, R. N.: Vibrationally State-Selected Reactions of Ammonia Ions. III. $\text{NH}_3^+(\text{v})+\text{ND}_3$ and $\text{ND}_3^+(\text{v})+\text{NH}_3$. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), Nr. 6, S. 3453–3460
- [21] BOYLE, J. M. ; USELMAN, B. W. ; LIU, J. ; ANDERSON, S. L.: Vibrational Effects on the Reaction of NO_2^+ with C_2H_2 : Effects of Bending and Bending Angular Momentum. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), Nr. 11, S. 114304
- [22] GLENEWINKEL-MEYER, T ; GERLICH, D: Single and Merged Beam Studies of the Reaction $\text{H}_2^+(\text{v}=0,1;\text{j}=0,4) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$. In: *Isr. J. Chem.* 37 (1997), Nr. 4, S. 343–352
- [23] GREEN, R. J. ; QIAN, J. ; KIM, H.-T. ; ANDERSON, S. L.: Hydride Abstraction by NO^+ from Ethanol: Effects of Collision Energy and Ion Rotational State. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 8, S. 3002–3010
- [24] PENNO, M. ; HOLZWARTH, A. ; WEITZEL, K.-M.: State Selective Predissociation Spectroscopy of Hydrogen Bromide Ions (HBr^+) via the $^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi_i(i=1/2, 3/2)$ Transition. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 1927–1934
- [25] PENNO, M. ; WEITZEL, K.-M.: Rotational State Distribution of HBr^+ Ions Formed by Resonance Enhanced Multiphoton Ionization. In: *Z. Phys. Chem.* 218 (2004), S. 311–325
- [26] ATHENSTÄDT, S. ; UNGER, F. ; WEITZEL, K.-M.: Rotational Dependence of the Proton Transfer Reaction $\text{HBr}^+(\text{N}^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$. In: *Z. Phys. Chem.* 221 (2007), Nr. 5, S. 571–584
- [27] ATHENSTÄDT, S.: *Einfluss der Rotationsquantenzahl auf die Ionen-Molekül-Reaktionen zustandselektiver HBr^+ -Ionen*, Philipps-Universität Marburg, Diss., 2007
- [28] PAETOW, L.: *Rotationsabhängigkeit des Protonentransfers von HBr^+ auf CO_2 und CO* , Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2007

- [29] MARK, S. ; GLENEWINKEL-MEYER, T. ; GERLICH, D.: REMPI in a Focusing rf-Quadrupole: A New Source for Mass-, Energy-, and State-Selected Ions. In: *Int. Rev. Phys. Chem.* 15 (1996), Nr. 1, S. 283–298
- [30] MERKT, F.: Molecules in High Rydberg States. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997), S. 675–709
- [31] PARK, H. ; ZARE, R. N.: Photoionization Dynamics of the NO A $^2\Sigma^+$ State Deduced from Energy- and Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), Nr. 9, S. 6537–6544
- [32] XIE, J. ; ZARE, R. N.: Rotationally State-Selected HBr $^+$: Preparation and Characterization. In: *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989), S. 399–405
- [33] XIE, J. ; ZARE, R. N.: Determination of Absolute Thermal Rate Constants for the Charge-Transfer Reaction $\text{DBr}^+(^2\Pi_i, v^+) + \text{HBr} \rightarrow \text{HBr}^+(^2\Pi_i', v'^+) + \text{DBr}$. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), Nr. 6, S. 4293–4302
- [34] HOLLAS, J. M.: *Modern Spectroscopy*. 4. John Wiley & Sons, Chichester, 2004
- [35] WALES, N. P. L. ; BUMA, W. J. ; DE LANGE, C. A. ; LEFEBVRE-BRION, H. ; WANG, K. ; MCKOY, V.: Zero Kinetic Energy-Pulsed Field Ionization and Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Photoelectron Spectroscopy: Ionization Dynamics of Rydberg States in HBr. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Nr. 13, S. 4911–4919
- [36] HERZBERG, G.: I. Spectra of Diatomic Molecules. In: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand Reinhold Company, 1950
- [37] OKABE, H.: *Photochemistry of Small Molecules*. Wiley-Interscience, 1978
- [38] CALLAGHAN, R. ; GORDON, R. J.: The Multiphoton Ionization Spectrum of HBr. I. 74 000 to 85 000 cm^{-1} . In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), Nr. 7, S. 4624–4636
- [39] WANG, K. ; MCKOY, V.: Rotational Branching Ratios and Photoelectron Angular Distributions in Resonance Enhanced Multiphoton Ionization of HBr via the $F\ ^1\Delta_2$ Rydberg state. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 11, S. 7872–7879

- [40] MICHEL, M. ; KOROLKOV, M. V. ; WEIZEL, K.-M.: State-Selective Predissociation Spectroscopy of HCl^+ and DCI^+ Ions. In: *J. Phys. Chem. A* 108 (2004), S. 9924–9930
- [41] MICHEL, M.: *Prädissoziationsspektroskopie an HCl und DCl*, Freie Universität Berlin, Diss., 2003
- [42] ZEITZ, D. ; BOHLE, W. ; NELIS, T. ; URBAN, W.: Vibration Rotation Spectroscopy of Open Shell Molecular Ions - Double Modulated Faraday L.M.R.-Spectroscopy of DBr^+ in its $X^2\Pi_{3/2}$ Ground State. In: *Mol. Phys.* 60 (1987), S. 263–276
- [43] MATHIEU, E. M.: Memoire sur le Movement Vibratoire d'une Membrane de Forme Elliptique. In: *J. Math. Pures Appl.* 13 (1868), S. 137–203
- [44] MARCH, R. E.: An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. In: *J. Mass Spectrom.* 32 (1997), Nr. 4, S. 351–369
- [45] GERLICH, D.: Applications of rf Fields and Collision Dynamics in Atomic Mass Spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), S. 581–590
- [46] GERLICH, D.: Inhomogeneous rf Fields - A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions. In: *Adv. Chem. Phys.* 82 (1992), S. 1–176
- [47] DOUGLAS, D. J. ; FRANK, A. J. ; MAO, D.: Linear Ion Traps in Mass Spectrometry. In: *Mass Spectrom. Rev.* 24 (2005), S. 1–29
- [48] PAUL, W. ; RAETHER, M.: Das elektrische Massenfilter. In: *Z. Phys. A* 140 (1955), S. 262–273
- [49] MILLER, P. E. ; DENTON, M. B.: The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts. In: *J. Chem. Educ.* 63 (1986), Nr. 7, S. 617–622
- [50] LANGEVIN, P.: Une Formule Fondamentale de Théorie Cinétique. In: *Ann. chim. phys.* 5 (1905), S. 245–288
- [51] VOGT, E. ; WANNIER, G. H.: Scattering of Ions by Polarization Forces. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), Nr. 5, S. 1190–1198

- [52] GIOUMOUSIS, G. ; STEVENSON, D. P.: Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory. In: *J. Chem. Phys.* 29 (1958), Nr. 2, S. 294–299
- [53] SU, T. ; BOWERS, M. T.: Classical Ion-Molecule Collision Theory. In: *Gas Phase Ion Chemistry* Bd. 1. Academic Press, Inc., 1979, Kapitel 3, S. 83–118
- [54] SU, T. ; BOWERS, M. T.: Theory of Ion-Polar Molecule Collisions. Comparison with Experimental Charge Transfer Reactions of Rare Gas Ions to Geometric Isomers of Difluorobenzene and Dichloroethylene. In: *J. Chem. Phys.* 58 (1973), Nr. 7, S. 3027–3037
- [55] SU, T. ; BOWERS, M. T.: Ion-Polar Molecule Collisions: The Effect of Ion Size on Ion-Polar Molecule Rate Constants; The Parameterization of the Average-Dipole-Orientation Theory. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 12 (1973), Nr. 4, S. 347 – 356. – ISSN 0020–7381
- [56] PRAXMARER, C. ; HANSEL, A. ; LINDINGER, W.: Interaction Between the Ion Dipole and the Ion-Induced Dipole in Reactions of the Polar Ion ArH_3^+ . In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 12, S. 8884–8889
- [57] PRAXMARER, C. ; HANSEL, A. ; LINDINGER, W.: The Reactions of the Highly Polar Ion ArD_3^+ with C_3H_8 and C_4H_{10} . In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 156 (1996), Nr. 3, S. 189 – 193
- [58] ARMENTROUT, P. B.: Fundamentals of Ion-Molecule Chemistry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), Nr. 5, S. 571–580
- [59] BUCK, U.: Molecular Scattering - General Principles and Methods. In: G., Scoles (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods* Bd. 1. Oxford University Press, 1988
- [60] HOUTSON, P. L.: *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Dover Publications, Inc., 2001
- [61] GEUSIC, J. E. ; MARCOS, H. M. ; VAN UITERT, L. G.: Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminium, Yttrium Gallium and Gadolinum Garnets. In: *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964), Nr. 10, S. 182–184

- [62] DEMTRÖDER, W.: *Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992
- [63] KOVALENKO, S. A. ; RUTHMANN, J. ; ERNSTING, N. P.: Ultrafast Stokes Shift and Excited-State Transient Absorption of Coumarin 153 in Solution. In: *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997), S. 40–50
- [64] RADIANT DYES LASER ACCESSORIES GMBH (Hrsg.): *Operation and Maintenance Manual for the NarrowScanTM Pulsed Dye Laser*. Wermelskirchen: Radiant Dyes Laser Accessories GmbH
- [65] VON TREBRA, R. ; KOCH, T. H.: DABCO Stabilization of Coumarin Dye Lasers. In: *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982), Nr. 4, S. 315 – 317
- [66] BRACKMANN, U.: *Lambdachrome® Laser Dyes*. 3. Lambda Physik AG, Göttingen, 2000
- [67] <http://www.gentec-eo.com/en/articles.htm>
- [68] WAICZIES, H.: *Aufbau und Test eines Ionenführungssystems zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Freien Universität Berlin, Diss., 2004
- [69] ADAMS, A. ; READ, F. H.: Electrostatic Cylinder Lenses II: Three Element Einzel Lenses. In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 5 (1972), Nr. 2, S. 150–155
- [70] GLOCK, N.: *Aufbau und Charakterisierung einer Apparatur zur Untersuchung von Stoßprozessen von Alkali-Ionen*, Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2008
- [71] DAHL, D. A.: *SIMION 3D Version 7.0 User's Manual*. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2000
- [72] RÖTTGEN, M. A. ; JUDAI, K. ; ANTONIETTI, J.-M. ; HEIZ, U. ; RAUSCHENBACH, S. ; KERN, K.: Conical Octopole Ion Guide: Design, Focusing, and its Application to the Deposition of low Energetic Clusters. In: *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006), Nr. 1, S. 013302
- [73] *Flange Mounted Mass Filter Assembly, EXTREL, Pittsburgh, PA. – Part 8*

- [74] ATKINS, P.W.: *Physical Chemistry*. 6. Oxford University Press, 2001
- [75] *Flange Mounted Mass Filter Assembly, EXTREL, Pittsburgh, PA.* – Part 9
- [76] PAETOW, L., Diss.. – unveröffentlichte Ergebnisse
- [77] HOLLAND, J. H.: *Adaption in Natural and Artificial Systems*. 2. MIT Press, Cambridge, MA, 1975
- [78] MITCHELL, M.: *An Introduction to Genetic Algorithms*. MIT Press, Cambridge, MA, 1999
- [79] BEICHEL, W.: *Einfluss der Rotation auf Ionen-Molekül-Reaktionen von zustands-selektiv erzeugten HBr^+ - und DBr^+ -Ionen mit CO_2* , Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2009
- [80] ANDREWS, D. L.: *Lasers in Chemistry*. 3. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997
- [81] FRISCH, M. J. ; SCHAEFER, H. F. ; BINKLEY, J. S.: Theoretical Study of the Structure and Spectroscopic Characteristics of Protonated Carbon Dioxide. In: *J. Phys. Chem.* 89 (1985), Nr. 11, S. 2192–2194
- [82] FRANCISCO, J. S.: Molecular Structure, Vibrational Frequencies, and Energetics of the HOCO^+ ion. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 21, S. 9039–9045
- [83] LIAS, S. G. ; BARTMESS, J. E. ; LIEBMANN, J. F. ; HOLMES, J. L. ; LEVIN, W. G. R. D. Mallard M. R. D. Mallard: Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry. In: *J. Phys.Chem. Ref. Data* 17, Supplement No.1 (1988)
- [84] Webbook National Institute of Standards and Technology, webbook.nist.gov, Stand: September 2010
- [85] TICHY, M. ; JAVAHERY, G. ; TWIDDY, N. D. ; FERGUSON, E. E.: Selected Ion Flow Drift Tube Studies of the Reaction of HBr^+ with Various Neutral Molecules. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 97 (1990), S. 211–218
- [86] PAETOW, L. ; UNGER, F. ; BEICHEL, W. ; FRENKING, G. ; WEITZEL, K.-M.: Rotational Dependence of the Proton-Transfer Reaction $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ +$

- Br. I. Energy versus Angular Momentum Effects. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), Nr. 17, S. 174305
- [87] CHUPKA, W. A. ; RUSSELL, M. E. ; REFAEY, K.: Ion-Molecule and Chemi-
ionization Reactions in H_2 by Photoionization. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), Nr.
4, S. 1518–1527
- [88] PAETOW, L. ; UNGER, F. ; BEUTEL, B. ; WEITZEL, K.-M.: Rotational Dependence
of the Proton-Transfer Reaction $HBr^+ + CO_2 \rightarrow HOCO^+ + Br$: II. Comparison
of $HBr^+ (^2\Pi_{3/2})$ and $HBr^+ (^2\Pi_{1/2})$. In: *J. Chem. Phys.* – zur Veröffentlichung
eingereicht 2010
- [89] PENNO, M. ; HOLZWARTH, A. ; WEITZEL, K.-M.: State Selective Predisso-
ciation Spectroscopy of Hydrogen Chloride Ions (HCl^+) via the $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$
Transition. In: *Mol. Phys.* 97 (1999), S. 43–52
- [90] NOLDE, M.: *Mehrphotonen-Ionisationsspektroskopie von Ammoniak und
Methylamin*, Philipps-Universität Marburg, Diss., 2006
- [*] Prokofjew, S.: *Peter und der Wolf - Ein musikalisches Märchen*, op.67

A Anhang

A.1 zu Kapitel 2.2.2: Ionenführung

Aus der vereinfachten Gleichung 2.27

$$E_{\max} = \frac{1}{8} \frac{(qV_0)^2}{\varepsilon} r_{\text{red,max}}^{2n-2} \quad (\text{A.1})$$

folgt nach Einsetzen von ε aus Gleichung 2.22

$$\varepsilon = \frac{1}{2n^2} m \Omega^2 r_0^2 \quad (\text{A.2})$$

eine Gleichung, aus der der reduzierte Radius

$$\left(\frac{r}{r_0} \right) = \left(\frac{4 \cdot E_{\max} \cdot m \cdot (2\pi f)^2 \cdot r_0^2}{(q \cdot V_0)^2 n^2} \right)^{\frac{1}{2n-2}} \quad (\text{A.3})$$

in Abhängigkeit von E_{\max} , m , f und V_0 ermittelt werden kann.

A.2 Alternative Transfersysteme zwischen Reaktions- und Detektionszone

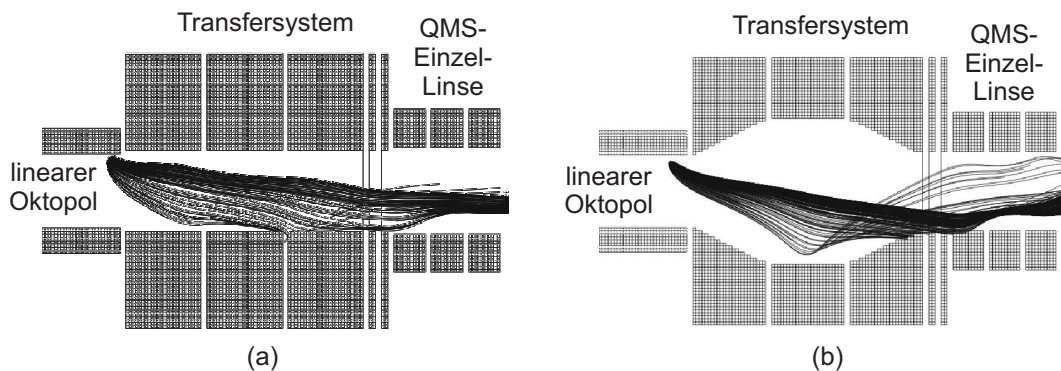


Abb. A.1: Transfersysteme bestehend aus elektrostatischen dicken und dünnen Linsen, bei denen im Gegensatz zum Aufbau in der Abbildung 3.14 unter gleichen Bedingungen Ionen diskriminiert werden.

A.3 Anpassschaltungen

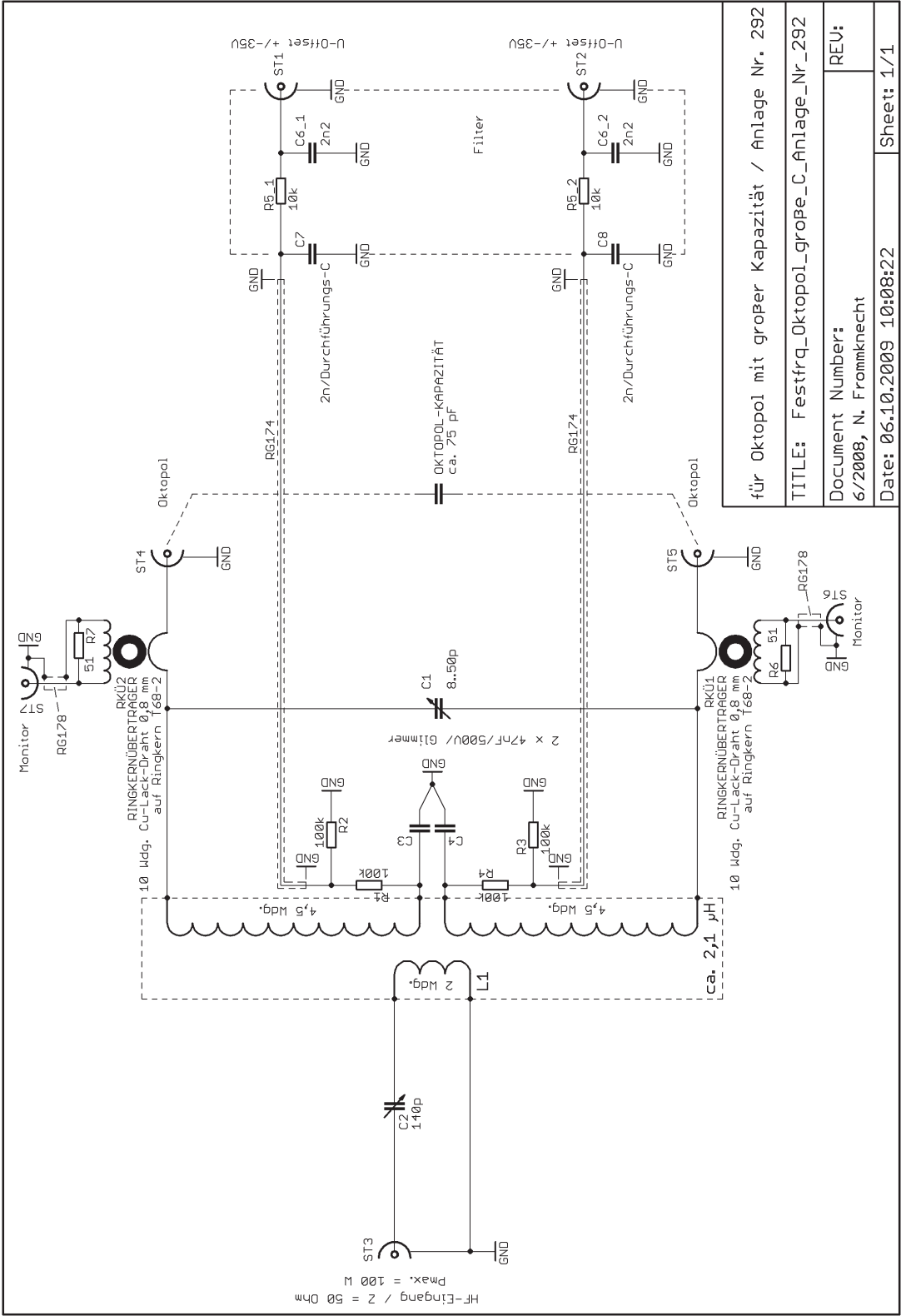


Abb. A.2: Anpassschaltung des linearen Oktopols

A.4 Energien der beiden Reaktionssysteme

Tabelle A.1: Übersicht über die untersuchten Energien der beiden Reaktionssysteme des Protonen- und Deuteronentransfers. Aufgeführt ist die Energie im center of mass System $E_{c.m.}$ und die kinetische Energie der HBr^+ / DBr^+ -Ionen im Laborsystem. Weiterhin ins das für eine Zugstrecke von 2.2 mm erforderliche Zugfeld angegeben, dass bei $U_{L2} = 0$ V der Spannung an L1 entspricht, sowie die berechnete Zeit t_R , die die Eduktionen zum Durchfliegen der Reaktionszone benötigen.

Reaktion	$E_{c.m.} / \text{eV}$	E_{lab} / eV	Zugfeld / $\frac{\text{V}}{\text{cm}}$	$t_R / \mu\text{s}$
$HBr^+ + CO_2 \rightarrow Br + HOCO^+$	0.35	0.994	4.52	162
	0.42	1.188	5.40	149
	0.56	1.591	7.23	128
	0.85	2.416	10.98	104
	1.00	2.840	12.91	96
$DBr^+ + CO_2 \rightarrow Br + DOCO^+$	0.32	0.917	4.17	169
	0.39	1.118	5.08	153
	0.35	1.003	4.56	162
	0.42	1.203	5.47	148
	0.56	1.604	7.29	128
	0.85	2.435	11.07	104
	1.00	2.864	13.02	96

A.5 Absolute Wirkungsquerschnitte des Protonen- transfers

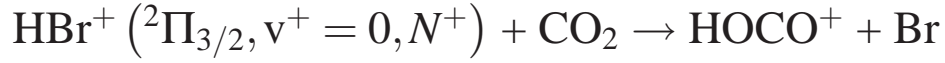


Tabelle A.2: Absolute Wirkungsquerschnitte σ der Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HOCO}^+ + \text{Br}$ für verschiedene Stoßenergien $E_{\text{c.m.}}$ in Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$.

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ / meV	$E_{\text{c.m.}} / 0.35 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 0.42 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 0.56 \text{ eV}$	
		$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
R(1)	1.4	1.39	0.29	2.14	0.11	3.02	0.25
R(2)	4.9	1.29	0.14	1.94	0.15	2.66	0.18
R(3)	10.0	1.16	0.07	1.85	0.11	2.41	0.17
R(4)	16.9	1.03	0.05	1.64	0.07	2.12	0.16
R(5)	25.1	1.04	0.06	1.39	0.09	1.91	0.13
R(6)	42.4	0.98	0.10	1.30	0.12	1.69	0.14
R(7)	52.3	1.03	0.11	1.16	0.15	1.51	0.07
R(8)	66.3	0.92	0.11	1.34	0.06	1.51	0.15

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ / meV	$E_{\text{c.m.}} / 0.85 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 1.00 \text{ eV}$	
		$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
R(1)	1.4	3.47	0.30	3.31	0.19
R(2)	4.9	3.24	0.20	3.08	0.36
R(3)	10.0	2.94	0.16	2.76	0.42
R(4)	16.9	2.48	0.22	2.33	0.38
R(5)	25.1	2.02	0.22	1.94	0.21
R(6)	42.4	1.81	0.11	1.81	0.26
R(7)	52.3	1.66	0.12	1.62	0.20
R(8)	66.3	1.53	0.09	1.48	0.25

A.6 Absolute Wirkungsquerschnitte der Deuteronentransfers

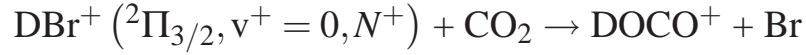


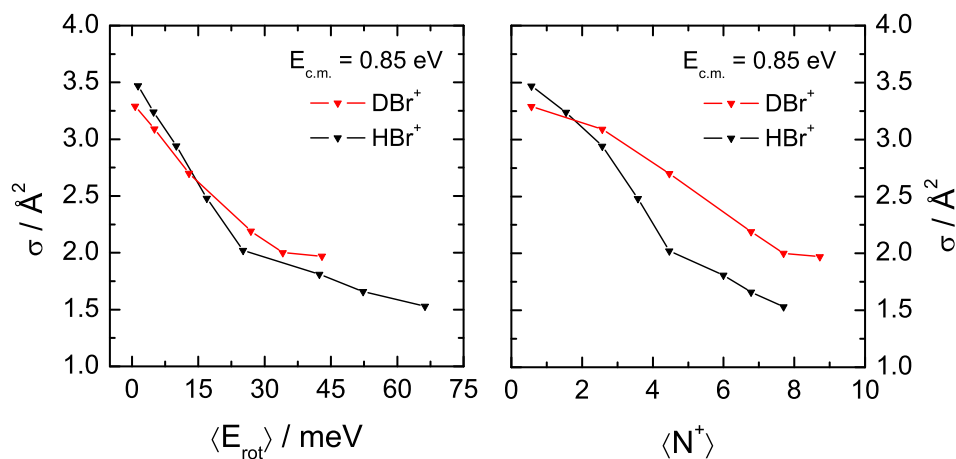
Tabelle A.3: Absolute Wirkungsquerschnitte σ der Reaktion $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DOCO}^+ + \text{Br}$ für verschiedene Stoßenergien $E_{\text{c.m.}}$ in Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$.

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ / meV	$E_{\text{c.m.}} / 0.35 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 0.42 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 0.56 \text{ eV}$	
		$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
R(1)	0.7	1.59	0.25	2.20	0.28	3.18	0.21
R(3)	5.1	1.75	0.26	2.16	0.25	3.03	0.13
R(5)	12.9	1.61	0.27	2.03	0.08	2.63	0.15
R(7)	26.9	1.43	0.12	1.71	0.08	2.18	0.13
R(8)	34.1	1.40	0.09	1.75	0.14	1.99	0.14
R(9)	43.0	1.32	0.18	1.43	0.09	1.94	0.15

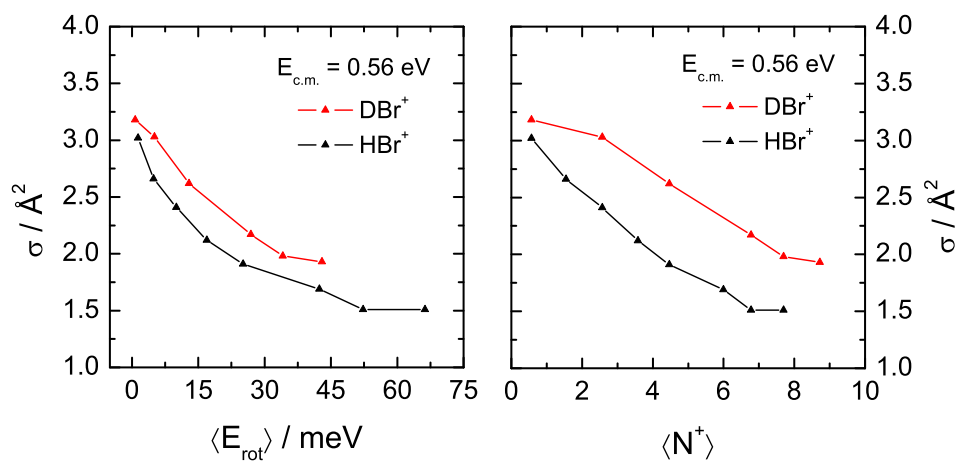
Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ / meV	$E_{\text{c.m.}} / 0.85 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 1.00 \text{ eV}$	
		$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
R(1)	0.7	3.30	0.25	3.25	0.15
R(3)	5.1	3.09	0.23	2.91	0.36
R(5)	12.9	2.71	0.24	2.53	0.20
R(7)	26.9	2.19	0.13	2.07	0.28
R(8)	34.1	2.01	0.19	1.93	0.14
R(9)	43.0	1.97	0.21	1.66	0.10

Pumplinie	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ / meV	$E_{\text{c.m.}} / 0.32 \text{ eV}$		$E_{\text{c.m.}} / 0.39 \text{ eV}$	
		$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	$sd / \text{\AA}^2$
R(1)	0.7	1.24	0.15	1.81	0.24
R(3)	5.1	1.22	0.08	1.85	0.19
R(5)	12.9	1.04	0.09	1.67	0.15
R(7)	26.9	0.98	0.15	1.57	0.18
R(8)	34.1	0.86	0.14	1.34	0.17
R(9)	43.0	0.89	0.10	1.32	0.15

A.7 zu Kapitel 4.4: Vergleich des Protonen- und Deuteronentransfers



(a)



(b)

Abb. A.4: Wirkungsquerschnitte der Reaktionen von HBr^+ und DBr^+ mit CO_2 als Funktion der Rotationsenergie (links) und der Rotationsquantenzahl (rechts) für die Stoßenergien 0.85 eV (a) und 0.56 eV (b).

A.8 Maße der Komponenten der Ionenoptik

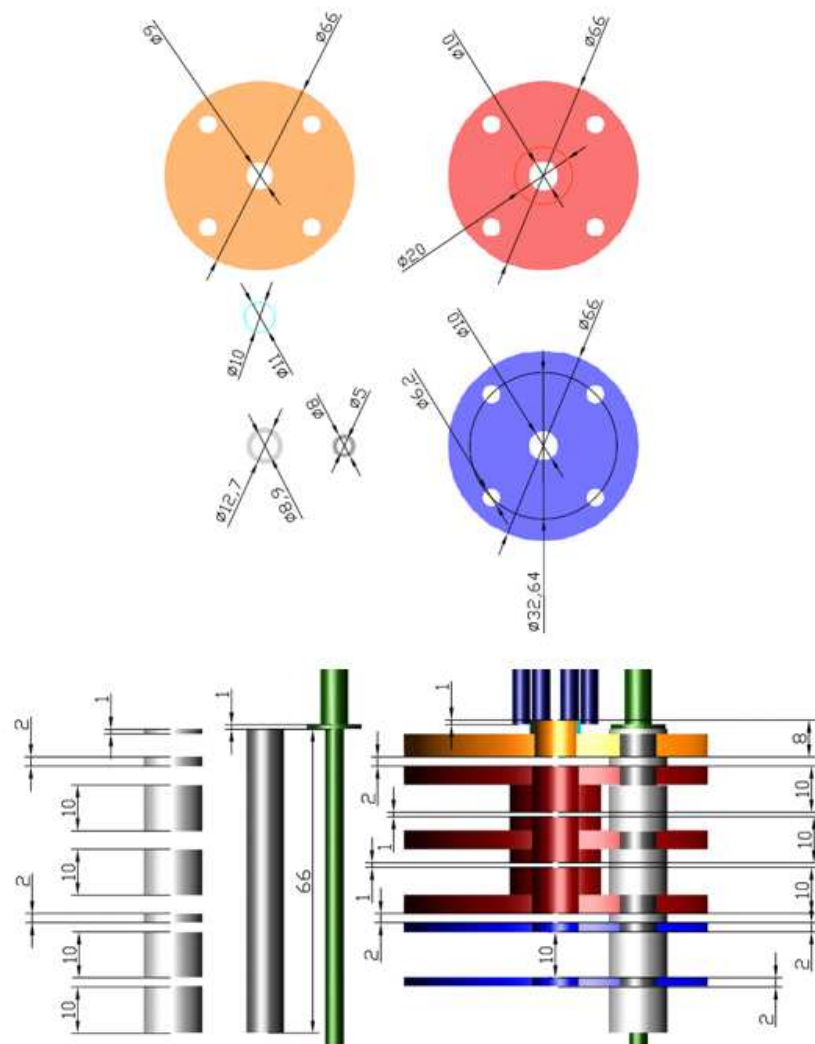


Abb. A.5: Ionisierungszone: Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) mit den Maßen der Komponenten und relevanten Abständen zueinander. blau: Linsen L1 und L2, rot: Einzellinse, orange: Oktopoleingangslinse, türkis: Teflonspacer der Oktopoleingangslinse, dunkelgrau: innere Keramik, hellgrau: äußere Keramik, grün: Halterungsstangen, dunkelblau: Stäbe (Ausschnitt) des linearen Oktopols

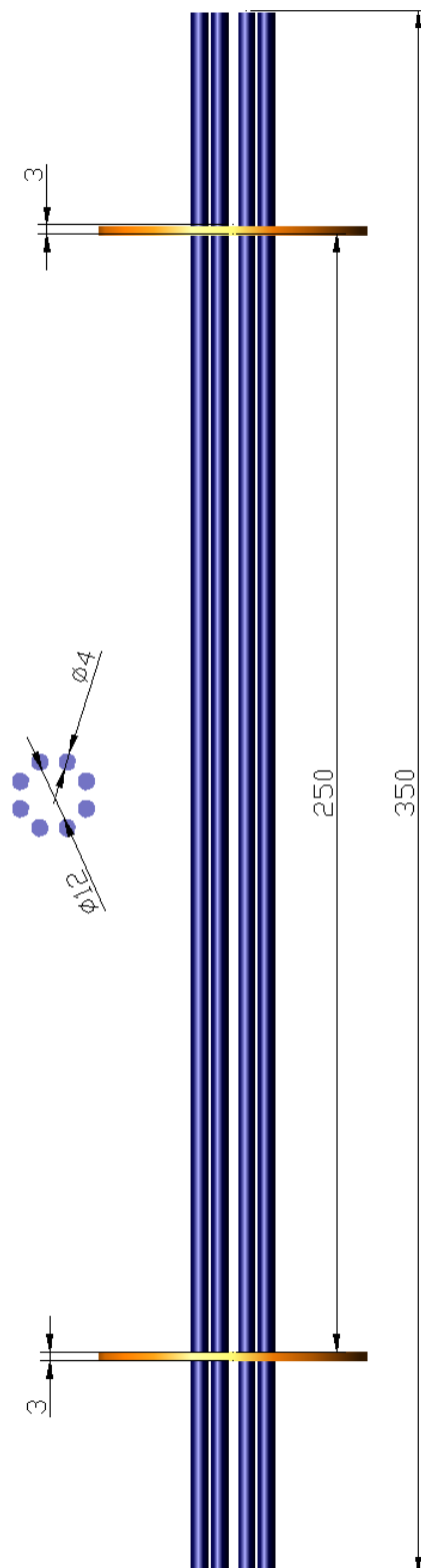


Abb. A.6: Ionenführungssystem: Stabdurchmesser und -längen der Oktapolstäbe und Anordnung der Druckstufen. blau: Oktapolstäbe, orange: Teflondruckstufen

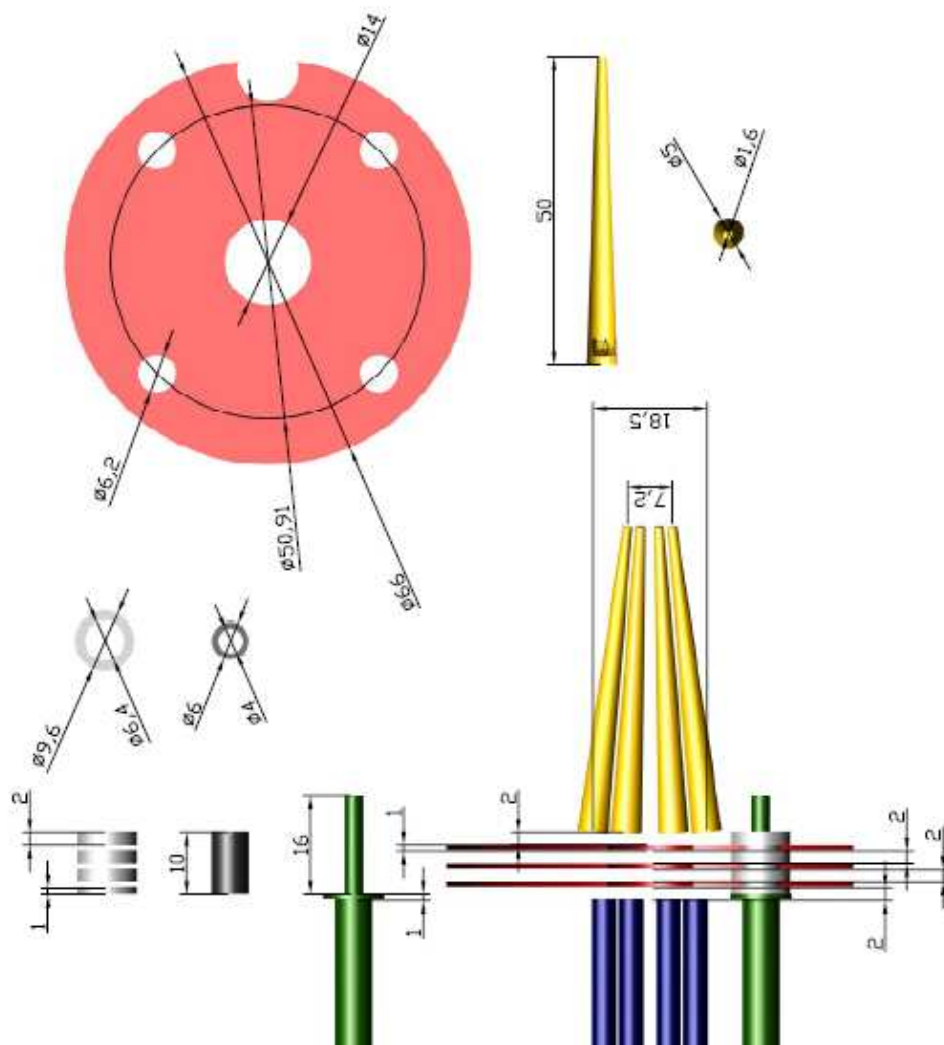


Abb. A.7: Transfersystem: Draufsicht und Seitenansicht mit den Maßen der Komponenten und relevanten Abständen zueinander. dunkelblau: Stäbe (Ausschnitt) des linearen Oktopols, rot: Retarding Field Linsen, gelb: Stäbe des konischen Oktopols, dunkelgrau: innere Keramik, hellgrau: äußere Keramik, grün: Halteungsstangen